

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-122958(P2002-122958
A)

(43)【公開日】

平成14年4月26日(2002. 4. 26)

(43)【公開日】

平成14年4月26日(2002. 4. 26)

(54)【発明の名称】

熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成
方法

(51)【国際特許分類第7版】

G03C 1/498 503

501

502

5/08 351

【FI】

G03C 1/498 503

501

502

5/08 351

【請求項の数】

10

【出願形態】

OL

【全頁数】

27

【テーマコード(参考)】

2H123

【Fターム(参考)】

2H123 AB00 AB03 AB06 AB23 BA00 BA13
BB00 BB09 BB21 BB27 BB28 BC00 BC12
CA00 CA05 CA22 CB00 CB03

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 122958 (P2002 -
122958A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year April 26 day (2002.4 . 26)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year April 26 day (2002.4 . 26)

(54) [Title of Invention]

**PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL、 IMAGE
RECORDING METHOD AND IMAGE FORMATION
METHOD**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

G03C 1/4 98 503

501

502

5/08351

【FI】

G03C 1/4 98 503

501

502

5/08351

[Number of Claims]

10

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

27

[Theme Code (For Reference)]

2 H123

[F Term (For Reference)]

2 H123 AB00 AB03 AB06 AB23 BA 00 BA 13 BB00 BB09
BB21 BB27 BB28 BC 00 BC 12 CA00 CA05 CA22 CB00
CB03

【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

(21)【出願番号】

特願2000-313396(P2000-313396)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2000 - 31 3396 (P2000 - 31 3396)

(22)【出願日】

平成12年10月13日(2000. 10. 13)

(22) [Application Date]

2000 October 13 days (2000.10.13)

(71)【出願人】

【識別番号】

000001270

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000001270

【氏名又は名称】

コニカ株式会社

[Name]

KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815)

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

[Address]

Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2

(72)【発明者】

【氏名】

午菴 一賀

[Name]

午 菴 One celebration

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica Corporation (DB 69-055-2815)

(57)【要約】

【課題】

高感度でカブリの発生が少なく、かつ生保存性(露光現像処理前の保存性)及び現像後の銀画像保存性を改良した熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法を提供する。

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Occurrence of fog is little with high sensitivity, at same time the fresh storage property (storage property before exposure and development) and offers photothermographic material, image recording method and image formation method of improving the silver image storage property after developing.

【解決手段】

支持体上に有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子及び赤外染料を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀粒子が 30℃以下の温度で形成され、かつ一般式(1-1)「化1」又は(1-2)「化2」で示されるカルコゲン増感剤により化学増感されていることを特徴とする熱現像感光材料。

[Means to Solve the Problems]

photothermographic material. where said photosensitive silver halide particle is formed with temperature of 30 ° or below in the photothermographic material which possesses photosensitive layer which contains organic silver salt, binder, photosensitive silver halide particle, photo-insensitive silver halide particle and infrared dye on support, chemical sensitization is done at same time General Formula (1-1) "Chemical Formula 1 " or by chalcogen sensitizer which is shown with (1-2) "Chemical Formula 2 " and densely makes feature

【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子及び赤外染料を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀粒子が 30℃以下の温度で形成され、かつ一般式(1-1)「化1」又は(1-2)「化2」で示されるカルコゲン増感剤により化学増感されていることを特徴とする熱現像感光材料。

[Claim(s)]

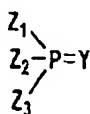
[Claim 1]

photothermographic material. where said photosensitive silver halide particle is formed with temperature of 30 ° or below in the photothermographic material which possesses photosensitive layer which contains organic silver salt, binder, photosensitive silver halide particle, photo-insensitive silver halide particle and infrared dye on support, chemical sensitization is done at same time General Formula (1-1) "Chemical Formula 1 " or by chalcogen sensitizer which is shown with (1-2) "Chemical Formula 2 " and densely makes feature

ゲン化銀粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子及び赤外染料を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀粒子が 30°C以下の温度で形成され、かつ下記一般式(I-1)又は(I-2)で示されるカルコゲン増感剤により化学増感されていることを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

一般式(I-1)



〔式中、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR_1$ 、 $-NR_2(R_3)$ 、 $-SR_4$ 、 $-SeR_5$ 、ハロゲン原子又は水素原子を表す。 R_1 、 R_4 及び R_5 は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基、水素原子又はカチオンを表し、 R_2 及び R_3 は各々、脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表す。又、 Z_1 、 Z_2 及び Z_3 の内の二つが互いに結合して環を形成してもよい。 Y は硫黄原子、セレンウム原子又はテルリウム原子を表す。〕

【化 2】

一般式(I-2)



〔式中、 Z_4 及び Z_5 は各々、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、 $-NR_6(R_7)$ 、 $-OR_8$ 又は $-SR_9$ を表す。 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 は同じでも異なってもよく、各々、アルキル基、アラルキル基、アリール基又は複素環基を表す。ただし、 R_6 及び R_7 は各々、水素原子又はアシル基であってもよく、 Z_4 及び Z_5 が互いに結合して環を形成してもよい。 Y は硫黄原子、セレンウム原子又はテルリウム原子を表す。〕

【請求項 2】

感光性ハロゲン化銀粒子の形成時に平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いることを特徴とする請求項 1 記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】

silver halide particle is formed with temperature of 30 °or below in the photothermographic material which possesses photosensitive layer which contains organic silver salt, binder, photosensitive silver halide particle, photo-insensitive silver halide particle and infrared dye on support, chemical sensitization is done at same time below-mentioned General Formula (I-1) or by chalcogen sensitizer which is shown with (I-2) and densely makesfeature

[Chemical Formula 1]

"In Formula, each, aliphatic group、 aromatic group、 heterocyclic group、 $-OR_1$ 、 $-NR_2(R_3)$ 、 $-SR_4$ 、 $-SeR_5$ 、 halogen atom or hydrogen atom you display Z_1 、 Z_2 and the Z_3 . R_1 、 R_4 and R_5 each, display aliphatic group、 aromatic group、 heterocyclic group、 hydrogen atom or cation, the R_2 and R_3 each, display aliphatic group、 aromatic group、 heterocyclic group or hydrogen atom. two inside also, Z_1 、 Z_2 and Z_3 connecting mutually, it is possible to form ring. Y displays sulfur atom、 selenium atom or tellerium atom. "

[Chemical Formula 2]

"In Formula, each, alkyl group、 alkenyl group、 aralkyl group、 aryl group、 heterocyclic group、 $-NR_6(R_7)$ 、 $-OR_8$ or $-SR_9$ you display the Z_4 and Z_5 . R_6 、 R_7 、 R_8 and R_9 being same, even when are possible, each, display alkyl group、 aralkyl group、 aryl group or heterocyclic group to differ. However, R_6 and R_7 each, it is good even with hydrogen atom ,or acyl group Z_4 and Z_5 connecting mutually, it is possible to form ring. Y displays sulfur atom、 selenium atom or tellerium atom. "

[Claim 2]

photothermographic material. which is stated in Claim 1 which uses low-molecular-weight gelatin of the average molecular weight 5 0,000 or less when forming photosensitive silver halide particle and densely makes feature

[Claim 3]

20℃以下の温度でハライドイオン源を有機銀に反応させ、実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子を調製することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】

平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いて形成した感光性ハロゲン化銀粒子に対し、20℃以下の温度でハライドイオン源を有機銀に反応させて調製した実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子のモル比率が、0.15~1 であることを特徴とする請求項 3 記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】

ハライドイオン源が下記一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の熱現像感光材料。

一般式(II) $\text{Ar}-(\text{SO}_2)_n-\text{CX}_3$

〔式中、n は 0 又は 1 を表し、X はハロゲン原子を表し、Ar は芳香族基又は複素芳香族基を表す。〕

【請求項 6】

感光性ハロゲン化銀粒子が、元素周期表の 6~11 族元素から選ばれる遷移金属を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】

遷移金属が鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム又はイリジウムから選ばれる金属であることを特徴とする請求項 6 記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】

請求項 1~7 のいずれか 1 項記載の熱現像感光材料に、該熱現像感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザー露光機による露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 9】

請求項 1~7 のいずれか 1 項記載の熱現像感光材料に画像を記録する際の走査レーザー光が縦マルチであるレーザー露光機による露光を行

halide ion source reacting to organic silver, it manufactures silver halide particle which is a photo-insensitive substantially with temperature of 20 °or below photothermographic material。 which is stated in Claim 1 or 2 which densely is made feature

[Claim 4]

photothermographic material。 which is stated in Claim 3 where reacting to organic silver,manufactured halide ion source mole ratio of silver halide particle which is a photo-insensitive substantially, 0.15 - 1 is with temperature of 20 °or below vis-a-vis the photosensitive silver halide particle which was formed making use of low-molecular-weight gelatin of average molecular weight 5 0,000 or less, denselymakes feature

[Claim 5]

halide ion source being below-mentioned General Formula (II), it is a compound which is displayed and photothermographic material。 which is stated in Claim 3 or 4 which densely is made feature

General Formula (II) $\text{Ar}-(\text{SO}_2)_n-\text{CX}_3$

"In Formula, n displays 0 or 1, X displays the halogen atom, Ar displays aromatic group or heteroaromatic family basis. "

[Claim 6]

photosensitive silver halide particle, at least 1 kind contains transition metal which is chosen from 6 - Group 11 element of element Periodic Table photothermographic material。 which is stated in any one claim of the Claim 1~5 which densely is made feature

[Claim 7]

It is a metal where transition metal is chosen from iron, cobalt, ruthenium, rhodium, rhenium, osmium or iridium and photothermographic material。 which is stated in Claim 6 which densely is made feature

[Claim 8]

In photothermographic material which is stated in any one claim of Claim 1~7, exposed surface of said photothermographic material and angle which scan laser light forms substantially become vertical and image recording method of exposing with laser exposure apparatus where is not densely and densely making feature.

[Claim 9]

When recording image to photothermographic material which is stated in any one claim of Claim 1~7, image recording method of exposing with laser exposure apparatus where scan

うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項 10】

請求項 1~7 のいずれか 1 項記載の熱現像感光材料を 80~200℃で加熱・現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像により画像を形成する熱現像感光材料に関し、詳しくは高感度でカブリの発生が少なく、かつ生保存性(露光、現像処理前の保存性)及び現像処理後の銀画像保存性を改良した熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

そこで、レーザー・イメージセッタやレーザー・イメージャにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされてきた。

【0003】

このための技術として熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像写真感光材料は、例えば米国特許 3,152,904 号、同 3,457,075 号又は「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」{(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette, 第 8 版; スタージ(Sturge), V. ウォールワース(Walworth), A. シェップ(Shepp)編集, 279 頁, 1969 年)}に開示されている。

【0004】

これらの熱現像写真感光材料は、感光層中に設置された感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって、通常 80~140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。

laser light is vertical multi and densely making feature.

[Claim 10]

80 - 200 ° with it heats & develops photothermographic material which is stated in the any one claim of Claim 1~7 image formation method densely of making feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards photothermographic material which forms image with thermal developing ,details occurrence of fog are little with high sensitivity, at sametime fresh storage property (storage property before exposing and development) and regard photothermographic material、 image recording method and image formation method ofimproving silver image storage property after development.

[0002]

[Prior Art]

From until recently, with field of photoengraving and medicine, the waste solution which accompanies wet treatment of imaging material has become problem on workability, recently, reduced amount of process waste liquid is strongly desired evenfrom viewpoint of environmental protection、 space-saving.

Then, effective exposure being possible with laser * image setter and the laser * imager , technology regarding photothermographic material of photograph technology application which can form the vivid black picture with high contrast was needed.

[0003]

As technology for this thermal developing photographic photosensitive material which forms photograph image making use of thermal developing method, for example U.S. Patent 3,152,904 number, same 3,457,075 or is disclosed in "silver system which is treated at heat (Thermally process edSilver Systems)"[(imaging * processes * and * materials (Imaging Processes and Materials) Neblette, 8th edition; Sturge (Sturge), V. Walworth (Walworth), A. Shepp (Shepp) compilation and 279 page, 1969)].

[0004]

These thermal developing photographic photosensitive material designate photosensitive silver halide particle which is installed in photosensitive layer as the photosensor, designate organic silver salt as source of silver ion, with reductant which is built in, usually 80 - 140 ° with forming image by thefact that thermal developing it does, do not

が特徴である。

そのため、ハロゲン化銀へのスムーズな銀イオン供給と、光散乱による透明感の低下防止を両立させるべく、感光層内で適切に配置し易く、光散乱に悪影響の少ない有機銀粒子形状の改良に多くの努力が払われてきた。

【0005】

しかしながら、上記の目的に対し、分散機等を用いて高いエネルギーで分散及び/又は粉碎するなどして単純に微粒化しようという試みに対しては、ハロゲン化銀粒子や有機銀塩粒子の損傷によってカブリが上昇し、感度が低下する他、画質が劣化するなどの問題が発生するため、銀量を増加させることなく高い光感度、画像濃度を得られ、かつカブリも低下させる技術が求められていた。

【0006】

一方、熱現像感光材料においては、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有するため、熱現像前の保存期間及び熱現像時にカブリが生じ易いばかりでなく、熱現像処理後の保存期間にもカブリ又は光分解銀(プリントアウト銀)が生じ易い問題がある。

特に、熱現像感光材料は、露光後、通常、80~250℃で熱現像するだけで定着を行わないため、未露光部に残ったハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤が存在する条件下での長期間保存において、熱や光により銀画像が変色することが問題であった。

【0007】

即ち、感光材料中に還元剤が存在するために有機銀塩との反応によって熱カブリが生成し易くなっていることと、現像後において、画像記録のための光とは異なる波長領域の光が照射された時にも還元剤が銀イオンを還元するという本来の機能の他にホールトラップとして機能する等の為に、ハロゲン化銀粒子及び有機銀塩を含有する系において、プリントアウト銀がどうしても大きくなってしまいうのがその原因の一部として考えられる。

【0008】

又、上記原因の他には、当該感光材料の製造工程においてカブリの発生の原因となるカブリ核が形成されてしまうこと等が考えられる。

become fixed, it is a featuredensely.

Because of that, in order that decrease prevention of transparent sense both achievements isdone with smooth silver ion supply and light scattering to silver halide, it is easy to arrange appropriately inside photosensitive layer, many effort were paid to improvement of organic silver particle form where adverse effect is little in light scattering.

【0005】

But, dispersed and/or it pulverizes with high energy vis-a-visabove-mentioned objective, making use of dispersing machine etc such as doing, fog rises with damage of silver halide particle and organic silver salt particle vis-a-visattempt that, microparticulated it will be done in simple, because the or other problem which besides and image quality where sensitivity decreasesdeteriorates occurs, High photosensitivity、 image density was acquired silver amount without increasing, technology where at same time also fog decreases was sought.

【0006】

On one hand, because organic silver salt、 photosensitive silver halide particle、 and reductant are contained regarding photothermographic material, at time of storage time and thermal developing before thermal developing the fog not only to be easy to occur, there is a problem which fog or photodecomposition silver (print out silver) is easy to occur even in storage time after thermal developing process.

Especially, as for photothermographic material, after exposing, because usually, 80 -250 * with thermal developing it just does it does not become fixed, under the condition where silver halide、 organic silver salt and reductant which remain in unexposed part exist silver image changes color was problem densely in long term storage, with the heat or light .

【0007】

Namely, when light for image recording light of wavelength domain which differs was irradiated in after thing and development which it is likelybecause reductant exists in photosensitive material thermal fogging to form with reactionwith organic silver salt, even, to other than original function that the reductant reduces silver ion, because of or other it functions as the hole trap, print out silver becomes large by any means in system which contains the silver halide particle and organic silver salt, it is thought as portion of cause.

【0008】

You can think that etc fog nucleus which becomes cause of occurrenceof fog in production step of this said photosensitive material is formed to other than the also, above-mentioned

核が形成されてしまうこと等が考えられる。

【0009】

これらの問題を解決するための技術が、特開平 6-208192 号、同 8-267934 号、米国特許 5,714,311 号及びこれらの特許文献に引用されている文献等において開示されているが、これらの開示技術は或る程度の効果を有するものの、市場において要求されるレベルを満たすための技術としては未だ充分なものではない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、高感度でカブリの発生が少なく、かつ生保存性(露光現像処理前の保存性)及び現像後の銀画像保存性を改良した熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0012】

支持体上に有機銀塩、バインダー、感光性ハロゲン化銀粒子、非感光性ハロゲン化銀粒子及び赤外染料を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀粒子が 30℃以下の温度で形成され、かつ一般式 (I-1)「化 1」又は (I-2)「化 2」で示されるカルコゲン増感剤により化学増感されている熱現像感光材料。

【0013】

上記感光性ハロゲン化銀粒子の形成時に平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いること、20℃以下の温度でハライドイオン源を有機銀に反応させ、実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子を調製すること、平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いて形成した感光性ハロゲン化銀粒子に対し、20℃以下の温度でハライドイオン源を有機銀に反応させて調製した実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子のモル比率が、0.15~1 であること、ハライドイオン源が一般式 (II) で表される化合物であること、感光性ハロゲン化銀粒子が、元素周期表の 6~11

cause.

【0009】

technology in order to solve these problem, is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208192 number, same 8 - 267934, U.S. Patent 5,714, 311 number and literature etc which the quotation is done in these patent literature, but as for these disclosed technology although it possesses effect of a certain extent, As technology in order to fill up level which is required in the market they are not satisfactory ones yet.

【0010】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention considering to above-mentioned situation, being something which it is possible, as for objective of this invention, occurrence of fog is little with high sensitivity, at same time the fresh storage property (storage property before exposure and development) and it is to offer photothermographic material, image recording method and image formation method of improving silver image storage property after developing.

【0011】

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective of this invention is achieved by means below.

【0012】

photothermographic material, where said photosensitive silver halide particle is formed with temperature of 30 °or below in the photothermographic material which possesses photosensitive layer which contains organic silver salt, binder, photosensitive silver halide particle, photo-insensitive silver halide particle and infrared dye on support, at same time General Formula (I-1) "Chemical Formula 1" or with chalcogen sensitizer which is shown with (I-2) "Chemical Formula 2" chemical sensitization is done

【0013】

In photosensitive silver halide particle which uses low-molecular-weight gelatin of average molecular weight 5 0,000 or less when forming the above-mentioned photosensitive silver halide particle, reacting to organic silver, it manufactures the silver halide particle which is a photo-insensitive substantially, formed halide ion source with temperature of 20 °or below making use of low-molecular-weight gelatin of average molecular weight 5 0,000 or less confronting, Reacting to organic silver, manufactured halide ion source mole ratio of silver halide particle which is a photo-insensitive substantially, 0.15 - 1 is with temperature of 20 °or below, halide ion source being

族元素から選ばれる遷移金属を少なくとも 1 種含有すること、遷移金属が鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム又はイリジウムから選ばれる金属であること、はどれも好ましい態様である。

[0014]

又、上記熱現像感光材料に、該熱現像感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザー露光機による露光を行う画像記録方法、上記熱現像感光材料に画像を記録する際の走査レーザー光が縦マルチであるレーザー露光機による露光を行う画像記録方法及び上記熱現像感光材料を 80~200℃で加熱・現像する画像形成方法によっても本発明の目的は達成される。

[0015]

以下、本発明を、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、カルコゲン増感剤、還元剤、バインダー、有用な添加剤の順に詳述する。

[0016]

本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、中でも長鎖の(炭素数 10~30、好ましくは 15~25)脂肪酸カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。

配位子が銀イオンに対する総安定度定数として 4.0~10.0 の値を持つようなリサーチ・ディスクリージャ(Research Disclosure、以下 RD と略す)17029 及び 29963 に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。

これら好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

[0017]

有機酸の銀塩(没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩);銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等);アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩又は錯体[アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸類(サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸等)の反応生成

General Formula (II), it is a compound which is displayed, photosensitive silver halide particle, at least 1 kind contains transition metal which is chosen from 6 - Group 11 element of element Periodic Table, In each case is a desirable embodiment where it is a metal where transition metal is chosen from iron、cobalt、ruthenium、rhodium、rhenium、osmium or iridium.

[0014]

In also, above-mentioned photothermographic material, exposed surface of said photothermographic material and the angle which scan laser light forms substantially become vertical and the image recording method of exposing with laser exposure apparatus where densely is not. When recording image to above-mentioned photothermographic material, 80 - 200 ° with objective of this invention is achieved image recording method and the above-mentioned photothermographic material which expose with laser exposure apparatus where scan laser light is vertical multi even with image formation method where it heats & develops.

[0015]

Below, this invention, is detailed to order of organic silver salt、photosensitive silver halide、chalcogen sensitizer、reductant、binder、useful additive.

[0016]

Regarding to this invention, organic silver salt with reducible silver source , (carbon number 10~30、preferably 15~25) aliphatic carboxylic acid of the long chain and silver salt of nitrogen-containing heterocyclic compound is desirable even in silver salt、of the organic acid and hetero organic acid.

Kind of research * disclosure which has 4.0 - 10.0 values as entire stability constant the ligand for silver ion (RD below research Disclosure、you abbreviate.) also complex of organic or inorganic which is stated in 17029 and 29963 is desirable.

You can list those below as example of these preferred silver salt.

[0017]

silver salt of organic acid (gallic acid、oxalic acid、behenic (docosanoic) acid、arachidic acid、stearic acid、palmitic acid、lauric acid or other silver salt); carboxyalkyl thiourea salt of silver (1 - (3 -carboxy propyl) thiourea、1- (3 -carboxy propyl) - 3 and 3 -dimethyl thiourea); silver salt or complex of the polymer reaction product of aldehyde and hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid "aldehydes (formaldehyde、acetaldehyde、butyl aldehyde etc) with silver salt or complex of reaction product of hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid (salicylic acid、benzoic acid、3,5-dihydroxy benzoic acid、5 and 5 -thio di

物の銀塩又は錯体];チオン類の銀塩又は錯体 [3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等]、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体又は塩;サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩;及びメルカプタン誘導体の銀塩。

[0018]

上記有機銀塩の中でも、脂肪酸の銀塩が好ましく用いられ、更に好ましくはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及び/又はステアリン酸銀である。

[0019]

有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法等が好ましく用いられる。

又、特開平 9-127643 号に記載される様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。

例えば、有機酸にアルカリ金属塩(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム等)を調製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを混合して有機銀塩の結晶を作製する。

その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

[0020]

有機銀塩は種々の形状において使用できるが、平板状の粒子が好ましい。

特にアスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子であり、かつ、最大面積を有する 2 枚のほぼ平行に相対する面(主平面)の形状異方性を小さくして、感光層中での充填を行うため、主平面方向から計測される該平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値が 1.1 以上 10 未満である粒子が好ましい。

尚、更に好ましい針状比率は 1.1 以上 5.0 未満である。

[0021]

salicylic acid etc"); silver salt or complex of the thione "3 - (2 -carboxy ethyl) - 4 -hydroxymethyl-4- thiazoline -2- thione、 3- carboxymethyl-4- thiazoline -2- thione etc", silver salt。 of complex or salt: saccharin、 5-chloro salicyl aldoxime or other silver salt; and mercaptan derivative of the nitrogen acid and silver which are selected from imidazole、 pyrazole、 urazol、 1,2, 4- thiazole and 1 H-tetrazole、 3- amino-5-benzyl thio-1,2, 4- triazole and benzotriazole

[0018]

It can use silver salt of aliphatic acid desirably even in the above-mentioned organic silver salt, furthermore it is a preferably silver behenate、 silver arachidate and/or silver stearate.

[0019]

organic silver salt compound is acquired water solubility silver compound and silver and by mixing compound which complexing is done, but it can use correct mixing method、 reverse mixing method、 simultaneous mixing method etc desirably.

It can use kind of controlled double jet method etc which is stated in also, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 number desirably.

After manufacturing organic acid alkali metal salt soap (behenic (docosanoic) acid sodium、 arachidic acid sodium etc) including alkali metal salt (sodium hydroxide、 potassium hydroxide etc), mixing the aforementioned soap and silver nitrate etc to for example organic acid with controlled double jet method , it produces crystal of organic silver salt.

silver halide particle it is possible to exist together at that occasion.

[0020]

You can use organic silver salt in various shape, but particle of flat plate is desirable.

Especially with flat plate organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater, at same time, 2 it possesses maximum area making shape anisotropy of surface (primary plane) which almost faces parallel small, in order to be filled in photosensitive layer, particle where mean of aspect ratio ratio of said flat plate organic silver salt particle which is measured from primary plane direction is under 1.1 or more 10 is desirable.

All more desirable aspect ratio ratio is under 1.1 or more 5.0.

[0021]

尚、本発明においてアスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子を有するとは、前記平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 50% 以上を占めることを表す。

更に、本発明においては、アスペクト比 3 以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の 60% 以上を占めることが好ましく、更に好ましくは 70% 以上(個数)であり、特に好ましくは 80% 以上(個数)である。

【0022】

アスペクト比 3 以上の平板状粒子とは、平均粒径と平均厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比(AR と略す)が 3 以上の粒子である。

【0023】

AR=平均粒径(μm)/平均厚さ(μm)

本発明に係る平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は好ましくは 3~20 であり、更に好ましくは 3~10 である。

その理由としては、アスペクト比が低すぎると、有機銀塩粒子が最密され易くなり、又、アスペクト比が余りに高い場合には有機銀塩粒子同士が重なり易く、又、くっ付いた状態で分散され易くなるので光散乱等が起き易くなり、その結果として感光材料の透明感の低下をもたらすので、上記記載の範囲が好ましい範囲と考えている。

【0024】

上記の平均粒径を求めるには、分散後の有機銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡(日本電子社製:2000FX 型)を用い、直接倍率 5000 倍にて撮影を行った。

スキャナにてネガをデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径(円相当径)を 300 個以上測定し、平均粒径を算出した。

【0025】

上記の平均厚さを求めるには、以下に示すような TEM(透過型電子顕微鏡)を用いた方法により算出した。

【0026】

Furthermore regarding to this invention, possesses flat plate organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater with, aforementioned flat plate organic silver salt particle occupies 50% or more of number of all organic silver salt particle, you display densely.

Furthermore, regarding to this invention, flat plate organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater occupies 60% or more of number of all organic silver salt particle, it is desirable densely, furthermore with preferably 70 % or more (number), it is a particularly preferably 80 % or more (number).

【0022】

platelet particle of aspect ratio 3 or greater, aspect ratio (AR you abbreviate.) which is displayed with ratio and so-called below-mentioned system of average particle diameter and average thickness is particle of 3 or greater.

【0023】

AR=average particle diameter (μm)/average thickness (μm)

aspect ratio of flat plate organic silver salt particle which relates to this invention with preferably 3~20 ,furthermore is preferably 3~10.

As reason, when aspect ratio is too low, because organic silver salt particle minuteness to be easy to be done either, when also, aspect ratio excessively is high, the organic silver salt particle stacking to be easy, also, is likely to be dispersed with state which adheres, light scattering etc to be easy to occur or, because decrease of transparent sense of photosensitive material is brought as result, You think range where range which is stated on description above is desirable.

【0024】

To seek above-mentioned average particle diameter, diluting organic silver salt after dispersing, it dispersed on carbon support membrane equipped grid, it photographed directly at magnification 5000 time making use of transmission electron microscope (JEOL make: 2000 FX type).

It took in negative with scanner as digital image, 300 or greater it measured particle diameter (circle-approximated diameter) making use of suitable image processing software, calculated average particle diameter.

【0025】

To seek above-mentioned average thickness, it calculated with method which uses TEM kind of (transmission electron microscope) which is shown below.

【0026】

まず、支持体上に塗布された感光性層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ の超薄切片を作製する。

作製された超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し、液体窒素により -130°C 以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡(以下、TEM と称す)を用いて、倍率 5,000 倍~40,000 倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCD カメラ等に素早く記録する。

この際、観察される視野としては切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

【0027】

カーボン膜としては極く薄いコロジオン、ホルムバルなど有機膜に支持されたものを使用することが好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、又は、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。

TEM の加速電圧としては $80\sim400\text{kV}$ が好ましく、特に好ましくは $80\sim200\text{kV}$ である。

【0028】

適当な媒体に記録された TEM 画像は、前記の有機銀塩粒子の厚さの測定と同様に、画像 1 枚を少なくとも $1024\text{画素}\times1024\text{画素}$ 、好ましくは $2048\text{画素}\times2048\text{画素}$ 以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。

画像処理を行うためには、フィルムに記録されたアナログ画像をスキャナ等でデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じて施すことが好ましい。

その後、ヒストグラムを作成し、2 値化処理によって有機銀に相当する箇所を抽出する。

抽出した有機銀塩粒子の厚さを 300 個以上、適当なソフトでマニュアル測定し平均値を求めた。

【0029】

平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値は、下記の方法により求められる。

まず、平板状有機銀塩粒子を含む感光層を、感

First, photosensitive layer which coating fabric is done is stuck to suitable holder on support with adhesive, ultrathin slice of thickness $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ is produced in support surface and vertical direction making use of diamond knife.

Supporting ultrathin slice which is produced, in copper mesh, while moving on carbon film which hydrophilicization is done, due to glow discharge, - cooling in 130°C or below with liquid nitrogen you observe transparent view image at magnification 5,000 times -40,000 times making use of transmission electron microscope (Below, it names TEM.), record image to film, imaging plate, CCD camera etc quickly.

In this case, portion which does not have tear and slack in cutting as field of view which is observed is selected appropriately densely is desirable.

【0027】

As carbon film extremely uses those which such as thin collodion, form bar in the organic film are supported densely to be desirable, it is a film of the carbon alone where furthermore it forms on preferably, halite substrate and dissolution and removal does the substrate and can, or, removes above-mentioned organic film with organic solvent, ion etching and acquires.

$80\sim400\text{ kV}$ are desirable as acceleration voltage of TEM, it is a particularly preferably $80\sim200\text{ kV}$.

【0028】

TEM image which is recorded to suitable medium, in same way as the measurement of thickness of aforementioned organic silver salt particle, disassembles the image one layer at least in $1024\text{ pixel}\times1024\text{ pixel}$, preferably $2048\text{ pixel}\times2048\text{ pixels}$ or more, does image processing with computer it is desirable densely.

In order to do image processing, analog image which is recorded to film is converted to digital image with such as scanner, shading correction, contrast * edge enhancement etc according to need is administered, it is desirable densely.

After that, histogram is drawn up, site which is suitable to the organic silver with binarization is extracted.

thickness of organic silver salt particle which it extracts manual was measured with 300 or greater, suitable software and mean was sought.

【0029】

mean of aspect ratio ratio of flat plate organic silver salt particle is sought from the below-mentioned method furthermore.

First, photosensitive layer which includes flat plate organic

光層バインダーを溶解可能な有機溶媒にて膨潤させて支持体上から剥離し、該溶媒を用いた超音波洗浄、遠心分離、上澄み除去を 5 回繰り返す。

尚、上記工程はセーフライト下を実施する。

【0030】

続いて、有機銀固形分濃度が 0.01%になるように MEK(メチルエチルケトン)にて希釈し、超音波分散した後、グロー放電により親水化された PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に滴下し乾燥させる。

【0031】

粒子が搭載されたフィルムは、真空蒸着装置にてフィルム面に対して 30° の角度から厚さとして 3nm の Pt-C を電子ビームにより斜め蒸着した後、観察に使用することが好ましい。

【0032】

その他、電子顕微鏡観察技法、及び試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)を、それぞれ参考にすることができる。

【0033】

作製された試料は電界放射型走査電子顕微鏡(以下、FE-SEM と称す)を用いて、加速電圧 2~4kV にて倍率として 5,000~20,000 倍にて二次電子像を観察し、適当な記録媒体への画像保存を行う。

【0034】

上記処理のためには、電子顕微鏡本体からの画像信号を AD 変換し、直接メモリ上にデジタル情報として記録可能な装置を用いるのが便利であるが、ポラロイド(登録商標)フィルム等に記録されたアナログ画像もスキャナ等でデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことにより使用することができる。

【0035】

適当な媒体に記録された画像は、前記の有機銀塩粒子の厚さの測定と同様に、画像 1 枚を少なくとも 1024 × 1024 画素、好ましくは 2048 ×

silver salt particle, swelling doing photosensitive layer binder with soluble organic solvent, it peels off from on support, 5 times it repeats the ultrasonic cleaning, centrifugal separation, supernatant removal which uses said solvent.

Furthermore it executes above-mentioned step under safelight.

【0030】

Consequently, in order for organic silver solid component concentration to become 0.01%, it dilutes with MEK (methylethyl ketone), it drips on PET (polyethylene terephthalate) film which hydrophilicization is done ultrasonic dispersing after doing, with glow discharge and dries.

【0031】

As for film where particle is installed, as thickness from the angle of 30 deg vis-a-vis film surface Pt-C of 3 nm inclination vapor deposition after doing, uses for observation with vacuum vapor deposition equipment with electron beam densely is desirable.

【0032】

In addition, electron microscope observation technique, and sample preparation technique concerning details "JEOL microscope association Kanto branch compilation /medicine * biology electron microscope observation" (Maruzen), "JEOL microscope association Kanto branch compilation /electron microscope organism sample preparation method"(Maruzen), can be referred respectively.

【0033】

With acceleration voltage 2~4 kV observes secondary electron image at 5,000 - 20,000 times as magnification sample which is produced making use of electric field discharge type scanning electron microscope (Below, it names FE-SEM.), does image storage to suitable recording medium.

【0034】

For above-mentioned treatment, image signal from electron microscope main body AD isconverted, directly it is convenient on memory to use recordable equipment, as digital information, but it converts also analog image which is recorded to the Polaroid Corporation (DB 00-134-4373) (registered trademark).film etc to digital image with such as scanner, you can use byadministering shading correction, contrast * edge enhancement etc according to need.

【0035】

image which is recorded to suitable medium, in same way as themeasurement of thickness of aforementioned organic silver salt particle, disassembles the image one layer at least in 1024

2048 画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。

【0036】

上記の画像処理の手順としては、まず、ヒストグラムを作製し、2 値化処理によってアスペクト比 3 以上の有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。

止むを得ず凝集した粒子は、適当なアルゴリズム又はマニュアル操作にて切断し輪郭抽出を行う。

その後、各粒子の最大長(MX LNG)及び粒子の最小幅(WIDTH)を少なくとも 1,000 個の粒子に関して各々測定し、各粒子ごとに下記式にて針状比率を求める。

粒子の最大長とは、粒子内の 2 点を直線で結んだ時の最大値を言う。

粒子の最小幅とは、粒子に外接する 2 本の平行線を引いた時、平行線の距離が最小値になる時の値を言う。

【0037】

針状比率=(MX LNG)÷(WIDTH)

その後、計測された全粒子に関する針状比率の平均値を算出する。

上記手順で計測を行う際には、予め標準試料を用いて 1 画素当たりの長さ補正(スケール補正)及び計測系の 2 次元歪みの補正を十分に行うことが好ましい。

【0038】

標準試料としては、米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当で、0.1~0.3 μm の粒径に対して 10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径 0.212 μm 、標準偏差 0.0029 μm というロットが入手可能である。

【0039】

上記形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び/又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすることなどが有効である。

【0040】

X 1024 pixel、preferably 2048 X 2048 pixels or more, does image processing with computer it is desirable densely.

[0036]

As protocol of above-mentioned image processing, first, histogram is produced, site which is suitable to organic silver salt particle of aspect ratio 3 or greater with binarization is extracted.

It cuts off particle which coheres inevitably, with suitable algorithm and or manual operation does contour extraction.

After that, maximum length of each particle (MX LNG) and minimum width (WIDTH) of particle at least in regard to 1,000 particle each is measured, aspect ratio ratio is sought each every particle with below-mentioned formula.

maximum length of particle, when tying 2 points inside particle with the straight line, is maximum value.

minimum width of particle when pulling parallel line of 2 it is circumscribed to particle, when distance of parallel line becomes minimum value, is value.

[0037]

aspect ratio ratio = (MX LNG) / (WIDTH)

After that, mean of aspect ratio ratio regarding all particles which is measured is calculated.

Case where it measures with above-mentioned protocol, length correction of per pixel (scale correction) and correction of 2 dimensional strain of measurement type is done in fully, making use of standard sample beforehand it is desirable densely.

[0038]

As standard sample, uniform * latex * particle ス (DULP) which is marketed being suitable from United States Dow Chemical Co., lot, where polystyrene particle which possesses variance under 10% vis-a-vis particle diameter of 0.1 - 0.3; μm is desirable, particle diameter 0.212 μm , standard deviation 0.0029 μm concretely is obtainable.

[0039]

As method which obtains organic silver salt particle which possesses the above-mentioned shape especially it is not limited. When adding silver nitrate to mixed state and/or aforementioned soap at time of organic acid alkali metal salt soap formation, etc it is effective to designate ratio of the silver nitrate which maintains mixed state etc satisfactorily, reacts with the soap as optimum.

[0040]

上記のような特定の投影面積値を有する有機銀粒子の投影面積や全投影面積に占める割合などは、上記アスペクト比 3 以上の平板状粒子の平均厚さを求める箇所記載したのと同様に、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いる方法により有機銀に相当する箇所を抽出する。

[0041]

この際に、凝集した有機銀は一つの粒子と見なし処理し、各粒子の面積(AREA)を求める。

同様にして少なくとも 1,000 個、好ましくは 2,000 個の粒子について面積を求め、それぞれについて、A: $0.025 \mu\text{m}^2$ 未満、B: $0.025 \mu\text{m}^2$ 以上 $0.2 \mu\text{m}^2$ 未満、C: $0.2 \mu\text{m}^2$ 以上の三つの群に分類する。

本発明の感光材料は、A 群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の 70%以上であり、かつ C 群に属する粒子の面積の合計が測定された全粒子の面積の 10%以下を満たすものである。

[0042]

上記手順で計測を行う際には、予め標準試料を用いて 1 画素当たりの長さ補正(スケール補正)及び計測系の 2 次元歪みの補正を十分に行うことが好ましい。

標準試料としては米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当で、 $0.1\sim 0.3 \mu\text{m}$ の粒径に対して 10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径 $0.212 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.0029 \mu\text{m}$ というロットが入手可能である。

[0043]

画像処理技術の詳細は「田中弘編:画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にすることができ、画像処理プログラム又は装置としては、上記操作が可能なのであれば特に限定されないが、一例としてニレコ社製 Luzex-III が挙げられる。

[0044]

請求項 1 に係る本発明の感光性乳剤、又は請求項 3 の熱現像感光材料に係る各々の有機銀塩粒子は、単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては 1~30%であり、この範

As description above projected surface area of organic silver particle which possesses specific projected surface area value and ratio etc which is occupied in total projected surface area that it stated with site which seeks average thickness of platelet particle of the above-mentioned aspect ratio 3 or greater in same way, extract site which is suitable to organic silver with method which uses TEM (transmission electron microscope).

[0041]

In this case, organic silver which coheres treats, considering particle of one, seeks surface area (AREA) of each particle.

It seeks surface area to similar, at least 1,000, preferably 2,000 concerning particle it classifies into three groups under $0.2 \mu\text{m}^2$ under the A: $0.025 \mu\text{m}^2$ and above B: $0.025 \mu\text{m}^2$ and above C: $0.2 \mu\text{m}^2$ concerning respectively.

photosensitive material of this invention with 70% or more of surface area of all particles where total of surface area of particle which belongs to Group A was measured, is something which fills up 10% or less of surface area of the all particles where total of surface area of particle which at same time belongs to Group C was measured.

[0042]

Case where it measures with above-mentioned protocol, length correction of per pixel (scale correction) and correction of 2 dimensional strain of measurement type is done in fully, making use of standard sample beforehand it is desirable densely.

uniform * latex * particle ス (DULP) which is marketed being suitable from United States Dow Chemical Co. as the standard sample, lot, where polystyrene particle which possesses variance under 10% vis-a-vis particle diameter of $0.1 - 0.3 \mu\text{m}$ is desirable, particle diameter $0.212 \mu\text{m}$, standard deviation $0.0029 \mu\text{m}$ concretely is obtainable.

[0043]

Details of image processing technology refer "Tanaka Hiroshi compilation: image processing applied technology (Kogyo Chosakai)", it is possible densely and above-mentioned operation is possible if as image processing program or equipment, especially it is not limited. You can list Nireco Corporation (DB 69-059-9642) supplied Luzex-III as one example.

[0044]

Each organic silver salt particle which relates to photosensitive emulsion, of this invention which relates to Claim 1 or photothermographic material of Claim 3 is monodisperse particle, as the densely desirable, with 1 - 30%,

図の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。

ここで言う単分散とは下記式で定義される。

[0045]

単分散度=(粒径の標準偏差/粒径の平均値)×100

有機銀塩の平均粒径は 0.01~0.8 μm が好ましく、更に好ましくは 0.05~0.5 μm であり、平均粒径(円相当径)とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

[0046]

上記のような特徴を有する感光性乳剤を作製する条件としては特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び/又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機又は高圧ホモジナイザなどで分散すること、その際バインダー濃度は有機銀質量の 0.1~10%添加すること、乾燥から本分散終了までの温度が 45°Cを上回らないことなどに加えて、調液時にはディゾルバを使用し周速 2.0m/秒以上で撹拌することなどが、好ましい条件として挙げられる。

[0047]

平板状有機銀塩粒子は必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機又は高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。

上記予備分散には、アンカー型、プロペラ型等の一般的撹拌機や高速回転遠心放射型撹拌機(ディゾルバ)、高速回転剪断型撹拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

[0048]

又、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体撹拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては、壁、プラグ等に衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフ

image where concentration is high by making monodisperse particle of this range, is acquired desirable degree of monodisperse.

monodisperse referred to here it is defined with below-mentioned formula.

[0045]

Degree of monodisperse = (mean of standard deviation/particle diameter of particle diameter) X 100

average particle diameter of organic silver salt 0.01 - 0.8; μm is desirable, furthermore with preferably 0.05~0.5 μm , average particle diameter (circle-approximated diameter) with, displays diameter of the circle which possesses surface area which is equal to individual particle image which is observed with electron microscope.

[0046]

As description above as condition which produces photosensitive emulsion which possesses feature especially it is not limited. When adding silver nitrate to mixed state and/or aforementioned soap at time of organic acid alkali metal salt soap formation, mixed state etc ratio of silver nitrate which reacts with preservation and soap satisfactorily is designated as optimum, in amount spread powder 碎 it disperses with media dispersing machine or high pressure homogenizer etc, at that occasion 0.1 - 10% of organic silver mass it adds binder concentration, You use D. sol バ at time of solution preparation temperature to this dispersion end 45 * in addition to fact that etc it does not exceed from drying, you can list such as fact that it agitates with perimeter speed 2.0 m/second or more, as desirable condition.

[0047]

As for flat plate organic silver salt particle binder and detergent etc and also preparatory after dispersing, media dispersing machine or 碎 amount spread powder with such as high pressure homogenizer according to need densely it is desirable.

anchor shape、propeller type or other general mixer and high speed rotation centrifugation discharge type mixer (D. sol バ), high speed rotation shearing type stirrer (homo mixer) can be used to above-mentioned preparatory dispersion.

[0048]

As also, above-mentioned media dispersing machine, ball mill、planetary ball mill、vibrating ball mill or other rotation mill and the bead mill、attritor、which is a media mill in addition basket mill etc are used, being possible densely, after dividing type、liquid which collides to wall and plug etc as high pressure homogenizer, into plural liquid type、which collides you can use, various type such as type

イスを通過させるタイプなど、様々なタイプを用いることができる。

【0049】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 MgO-CaO 、 MgO-C 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (スピネル)、 SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 SrTiO_3 、 BeAl_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (立方晶ジルコニア)、 $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$ (合成エメラルド)、 C (合成ダイヤモンド)、 $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ 、窒化珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。

分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ(これらジルコニアを含有するセラミックスを、以下、ジルコニアと略す)が特に好ましく用いられる。

【0050】

平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化硼素などのセラミックス類、又はダイヤモンドを用いることが好ましく、中でもジルコニアを用いることが好ましい。

【0051】

上記分散を行う際、バインダー濃度は有機銀質量の 0.1~10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が 45℃を上回らないことが好ましい。

又、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合、29.42~98.06MPa、運転回数は2回以上が好ましい。

又、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が 6~13m/秒であることが好ましい。

【0052】

又、ビーズや部材の一部にジルコニアを使用し、分散時に分散乳剤中に混入させることが出来る。

これが写真性能上好ましく有効である。

ジルコニアの破片を分散乳剤中に後添加したり、予備分散時に予め添加しておいてもよい。

which passes thin orifice with high speed.

[0049]

for example Al_2O_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 MgO-CaO 、 MgO-C 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (spinel), SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 SrTiO_3 、 BeAl_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (cubic crystal zirconia), $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$ (Synthetic emerald), C (synthetic diamond), $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ 、silicon nitride、yttrium stabilized zirconia、zirconia strengthening alumina etc is desirable as ceramic which is used for ceramic beads which is used at time of media dispersion.

From or other reason where impurity production is little in friction with the beads and dispersing machine at time of dispersion, especially it can use yttrium stabilized zirconia、zirconia strengthening alumina (ceramic which contains these zirconia is abbreviated, below, zirconia.) desirably.

[0050]

When dispersing flat plate organic silver salt particle, zirconia、alumina、silicon nitride、boron nitride or other ceramic or diamond are used as the material of member to which said organic silver salt particle contacts in equipment which are used, it is desirable densely, zirconia is used even among them, it is desirable densely.

[0051]

Occasion where above-mentioned dispersion is done, 0.1 - 10% of organic silver mass adds binder concentration densely to be desirable, liquid temperature 45 * does not exceed through this dispersion from preparatory dispersion it is desirable densely.

It uses as operating condition where main dispersion of also, is desirable, when for example high pressure homogenizer, as dispersing means 29.42 - 98.06 MPa、driving number of times above twice are desirable.

When also, media dispersing machine it uses, as dispersing means perimeter speed is 6 - 13 m/sec, it is desirable densely.

[0052]

You use zirconia for portion of also, beads and member, it mixes indispersed emulsion are possible densely when dispersing.

This on photographic performance to be desirable is effective.

postaddition it does fragment of zirconia in dispersed emulsion, is possible to add at time of preparatory dispersion beforehand

具体的な方法としては特に限定されないが、一例として、ジルコニアビーズを充填したビーズミルに MEK を循環させれば、高濃度のジルコニア溶液を得ることができる。

これを好ましい時期に好ましい濃度で添加してやればよい。

【0053】

次に、本発明に係る感光性ハロゲン化銀について説明する。

本発明における感光性ハロゲン化銀は光センサーとして機能する。

【0054】

画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために、感光性ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\text{--}0.1 \mu\text{m}$ 、特に $0.02\text{--}0.08 \mu\text{m}$ が好ましい。

ここで言う粒子サイズとは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径(円相当径)を指す。

又、ハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。

ここで言う単分散とは、下記式で求められる単分散度が 40%以下を言う。

更に好ましくは 30%以下であり、特に好ましくは 20%以下となる粒子である。

【0055】

単分散度=(粒径の標準偏差/粒径の平均値)×100

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数[100]面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が 50%以上、更には 70%以上、特に 80%以上であることが好ましい。

ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用した T.Tani:J.Imaging Sci.,29,165(1985)により求めることができる。

【0056】

又、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。

beforehand.

As exemplary method especially it is not limited. As one example, if zirconia beads MEK it circulates to bead mill which is filled, zirconia solution of high concentration can be acquired.

This in desirable time adding with desirable concentration.

[0053]

Next, you explain concerning photosensitive silver halide which relates to this invention.

photosensitive silver halide in this invention functions as photosensor.

[0054]

In order to hold down clouding after image formation low, and in order to obtain satisfactory image quality, one where average particle size of photosensitive silver halide particle is small is desirable, average particle size $0.1 \mu\text{m}$ or less, more preferably $0.01\text{--}0.1 \mu\text{m}$, especially $0.02\text{--}0.08 \mu\text{m}$ is desirable.

particle size referred to here, it points to diameter (circle-approximated diameter) of circle which possesses surface area which is equal to individual particle image which is observed with electron microscope.

also, silver halide is monodisperse, it is desirable densely.

monodisperse referred to here, degree of monodisperse which is sought with below-mentioned formula is 40% or less.

Furthermore with preferably 30 % or less, it is a particle which becomes particularly preferably 20 % or less.

[0055]

Degree of monodisperse = (mean of standard deviation/particle diameter of particle diameter) X 100

Concerning shape of silver halide particle, there is not especially restriction. Ratio which mirror exponential surface occupies is high, it is desirable densely, this ratio 50% or more, furthermore is 70% or more, especially 80% or more, it is desirable densely.

ratio of mirror exponential surface it seeks T.Tani: Journal of Imaging Science which utilizes adsorption dependency of surface and surface in adsorbing of sensitizing dye (8750 - 9237, PSENAC), with 29,165 (1985) it is possible densely.

[0056]

shape of silver halide where also, another is desirable is platelet particle.

ここで言う平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r \mu m$ として垂直方向の厚みを $h \mu m$ とした場合のアスペクト比(r/h)が 3 以上のものを言う。

その中でも好ましくは、アスペクト比が 3~50 である。

又、粒径は $0.1 \mu m$ 以下であることが好ましく、更には $0.01 \sim 0.08 \mu m$ が好ましい。

これらは米国特許 5,264,337 号、同 5,314,798 号、同 5,320,958 号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0057】

ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、P.Glaftides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊, 1967 年)、G.F.Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press 刊, 1966 年)、V.L.Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press 刊, 1964 年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等の何れでもよく、又、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等の何れを用いてもよい。

【0058】

本発明に用いられるハロゲン化銀には、周期表の 6~11 族に属する金属イオンを含有することが好ましい。

上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au が好ましい。

【0059】

これらの金属イオンは金属錯体又は金属錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。

これらの金属錯体又は金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される 6 配位金属錯体が好ましい。

【0060】

一般式 $[ML_6]^m$

式中、M は周期表の 6~11 族の元素から選ばれる遷移金属、L は配位子、m は 0、-、2、-、3、又は

platelet particle referred to here, aspect ratio (r/h) when thickness of perpendicular direction is designated as $h \mu m$ with square root of projected surface area as particle diameter $r \mu m$ means thing of 3 or greater.

Even among those preferably, aspect ratio is 3 - 50.

also, particle diameter is $0.1 \mu m$ or less, it is desirable densely, furthermore $0.01 \sim 0.08 \mu m$ are desirable.

These can be stated, U.S. Patent 5,264,337 number, in same 5,314,798 and same 5,320,958 etc can acquire platelet particle of objective easily.

【0057】

As halogen composition there is not especially restriction, is good with whichever of silver chloride, silver bromochloride, silver chloriodobromide, silver bromide, silver bromiodide, silver iodide.

It can manufacture photographic emulsion which is used for this invention, P. Glaftides work Chimie et Physique Photographique (Paul Montel corporation publication, 1967 years), G.F.Duffin work Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press publication, 1966), making use of method which is stated in V.L. Zelikman et al work Making and Coating Photographic Emulsions (The Focal Press publication, 1964) etc.

Namely, it is good acidic method, neutral method, ammonia method or other whichever, making use of those combination or other which of one side mixing method, simultaneous mixing method, also, soluble silver salt and soluble halogen salt as formation which reacts, it is good.

【0058】

metal ion which to 6 - Group 11 of Periodic Table belongs is contained in silver halide which is used for this invention densely is desirable.

As above-mentioned metal, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au is desirable.

【0059】

It can introduce these metal ion into silver halide in form of metal complex or metal complex ion.

As these metal complex or metal complex ion, hexadentate metal complex which is displayed with the below-mentioned General Formula is desirable.

【0060】

General Formula " ML_6 " $<sup>m$

In Formula, as for M as for transition metal, L which from element of 6 - Group 11 of Periodic Table is chosen 0, -, 2, -, 3

4-を表す。

L で表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。

アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。

L は同一でも異なってもよい。

[0061]

M として特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イリジウム(Ir)及びオスミウム(Os)である。

[0062]

以下に、遷移金属錯体イオンの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0063]

- or 4 - youdisplay ligand, m.

halide compound (fluoride, chloride, bromide and iodide), you can list cyanide, cyanate, thiocyanate, seleno cyanate, telluro cyanate, azido and each ligand, nitrosyl, thionitrosyl etc of aquo as embodiment of ligand which is displayed with L, it is a preferably aquo, nitrosyl and a thionitrosyl etc.

When aquo ligand exists, one or two of ligand isoccupied, it is desirable densely.

As for L identical or different.

[0061]

Especially desirable embodiment, rhodium (Rh), ruthenium (Ru), rhenium (Re), iridium (Ir) and osmium (Os) as M.

[0062]

Below, embodiment of transition metal complex ion is shown, but this invention is not limited in these.

[0063]

	1: [RhCl ₆] ³⁻
	1: "RhCl ₆ " ³⁻
2:	[RuCl ₆] ³⁻
2:	"RuCl ₆ " ³⁻
3:	[ReCl ₆] ³⁻
3:	"ReCl ₆ " ³⁻
4:	[RuBr ₆] ³⁻
4:	"RuBr ₆ " ³⁻
5:	[OsCl ₆] ³⁻
5:	"OsCl ₆ " ³⁻
6:	[IrCl ₆] ⁴⁻
6:	"IrCl ₆ " ⁴⁻
7:	[Ru(NO)Cl ₅] ²⁻

7:	"Ru (NO) Cl5 " 2 -
8:	[RuBr4(H2O)]2-
8:	"RuBr4 (H2O)" 2 -
9:	[Ru(NO) (H2O) Cl4]-
9:	"Ru (NO) (H2O) Cl4 " -
10	: [RhCl5(H2O)]2-
10	: "RhCl5 (H2O)" 2 -
11	: [Re(NO) Cl5]2-
11	: "Re (NO) Cl5 " 2 -
12	: [Re(NO) (CN) 5]2-
12	: "Re (NO) (CN) 5" 2 -
13	: [Re(NO) Cl(CN) 4]2-
13	: "Re (NO) Cl (CN) 4" 2 -
14	: [Rh(NO) 2Cl4]-
14	: "Rh (NO) 2 Cl4 " -
15	: [Rh(NO) (H2O) Cl4]-
15	: "Rh (NO) (H2O) Cl4 " -
16	: [Ru(NO) (CN) 5]2-
16	: "Ru (NO) (CN) 5" 2 -
17	: [Fe(CN) 6]3-
17	: "Fe (CN) 6" 3 -
18	: [Rh(NS) Cl5]2-
18	: "Rh (NS) Cl5 " 2 -
19	: [Os(NO) Cl5]2-

19	: "Os (NO) Cl5 " 2 -
20	: [Cr(NO)Cl5]2-
20	: "Cr (NO) Cl5 " 2 -
21	: [Re(NO)Cl5]-
21	: "Re (NO) Cl5 " -
22	: [Os(NS)Cl4(TeCN)]2-
22	: "Os (NS) Cl4 (Te CN)" 2 -
23	: [Ru(NS)Cl5]2-
23	: "Ru (NS) Cl5 " 2 -
24	: [Re(NS)Cl4(SeCN)]2-
24	: "Re (NS) Cl4 (SeCN)" 2 -
25	: [Os(NS)Cl(SCN)4]2-
25	: "Os (NS) Cl (SCN) 4" 2 -
26	: [Ir(NO)Cl5]2-
26	: "Ir (NO) Cl5 " 2 -
27	: [Ir(NS)Cl5]2-
27	: "Ir (NS) Cl5 " 2 -

種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を2種以上併用してもよい。

これらの金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ~ 1×10^{-2} モルが適当であり、好ましくは 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} モルである。

【0064】

これらの金属を提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後の、どの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段

It is good even with kind and, 2 kinds or more it is possible to jointly use metal of same kind and metal of different kind.

As these metal ion, metal complex or content of metal complex ion, per mole of silver halide 1×10^{-9} ~ 1×10^{-2} mole being suitable generally, it is preferably 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} mole.

[0064]

It adds compound which offers these metal, at time of silver halide grain forming, is installed in silver halide particle it is desirable manufacturing silver halide particle, in other words is possible to add densely, with whichever step of front and back of nucleus formation, growth and physical ripening, chemical sensitization, but to add with step of especially nucleus formation, growth and physical ripening, it is desirable. Furthermore it is desirable, adds with step of most

階で添加する。

【0065】

添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、同 6-110146 号、同 5-273683 号等に記載されている様に、粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

好ましくは粒子内部に分布を持たせることができる。

【0066】

これらの金属化合物は、水あるいは適当な有機溶媒(アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合される時、第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、あるいはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。

特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0067】

粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に、必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0068】

感光性ハロゲン化銀粒子は、粒子形成後に脱塩してもしなくてもよいが、脱塩を施す場合、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0069】

preferably nucleus formation to add with step of nucleus formation、growth.

【0065】

At time of addition, extending to several times, dividing, to be possible to add, it is possible also in silver halide particle to contain in the uniform, and, as Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-29603 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-306236 number, same 3-167545, same 4-76534, same 6-110,146, same in 5-273683 etc stated, Being able to give amount fabric inside particle, it is possible also to contain.

Amount fabric can be given in preferably particle internal, it is possible densely.

【0066】

Melting in water or suitable organic solvent (alcohols、ethers、glycols、ketones、esters、amides), it can add these metal compound, but the aqueous solution of powder of for example metal compound or aqueous solution which melts metal compound and sodium chloride、potassium chloride together, method of adding to water soluble silver salt solution in grain forming or in water solubility halide solution. Or when silver salt solution and halide solution are mixed simultaneously, of adding as aqueous solution of third manufacturing silver halide particle with method of 3 liquid simultaneous mixtures method. Method of throwing aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor in grain forming. Or at time of silver halide manufacturing beforehand adding another silver halide particle which ion or complex ion of metal dope is done, there is a method etc which it melts.

Especially, method which adds aqueous solution of powder of metal compound or aqueous solution which melts metal compound and sodium chloride、potassium chloride together to water solubility halide solution is desirable.

【0067】

When adding to particle surface, at time immediately after or physical ripening grain forming middle or when ending or time of chemical ripening, it is possible also to throw aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor.

【0068】

As for photosensitive silver halide particle, desalting doing after grain forming, it is not necessary to do, but when it administers desalting, desalting it is possible by, water wash of method which is informed with this industry such as noodle method、floculation method.

【0069】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は 30℃以下の温度で調製することが好ましく、特に好ましくは 10~20℃である。

【0070】

更に、ハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特にハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。

低分子量ゼラチンは平均分子量 5 万以下のものであり、好ましくは 2000~40000、更には 5000~25000 である。

ゼラチンの平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。

【0071】

低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量 10 万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸又はアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下又は加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

【0072】

核形成時の分散媒の濃度は 5 質量%以下が好ましく、0.05~3.0 質量%の低濃度で行うのが有効である。

【0073】

本発明においては、該感光性ハロゲン化銀粒子以外に、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンにより実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子を混在させることも可能である。

【0074】

本発明では、20℃以下の温度でハロゲン含有化合物と有機銀塩を反応させて、実質的に非感光性のハロゲン化銀粒子を調製することが好ましい。

特に好ましくは 5~15℃である。

【0075】

ハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については、米国特許 4,009,039 号、同 3,457,075 号、同 4,003,749

Manufactures photosensitive silver halide particle of this invention with temperature of 30 °or below densely to be desirable, it is a particularly preferably 10~20 °.

【0070】

Furthermore, manufactures silver halide particle, at time of said grain forming making use of low-molecular-weight gelatin of average molecular weight 5 0,000 or less densely is desirable, but it uses at the time of nucleus formation of especially silver halide particle, it is desirable densely.

low-molecular-weight gelatin is with those of average molecular weight 5 0,000 or less, preferably 2000~40000、furthermore 5000 -25000.

It can measure average molecular weight of gelatin, with gel filtration chromatography.

【0071】

As for low-molecular-weight gelatin, enzymolysis doing in gelatin aqueous solution of average molecular weight 10 0,000 extent which usually, is used including gelatin hydrolase, heating including acid or alkali and hydrolysis doing, under atmospheric pressure or under pressurizing thermal decomposition doing with heating, ultrasound irradiation doing, disassembling, jointly using those method it can acquire.

【0072】

It is effective concentration of dispersion medium at time of nucleus formation 5 mass % or less to be desirable, to do with low concentration of 0.05 - 3.0 mass%.

【0073】

Regarding to this invention, other than said photosensitive silver halide particle, halogen containing compound operating the organic silver salt, silver halide particle which is a photo-insensitive substantially with conversion of the organic silver salt also it is possible to exist together.

【0074】

With this invention, halogen containing compound and organic silver salt reacting with temperature of 20 °or below, manufactures silver halide particle of photo-insensitive substantially densely is desirable.

It is a particularly preferably 5~15 °.

【0075】

As silver halide formation component, inorganic halogen compound、onium halide, there are halogenated hydrocarbons、N- halogen compound、other halogen containing chemical compounds, concerning embodiment, U.S. Patent 4,009,039 number, same 3,457,075, same

号、英国特許 1,498,956 号及び特開昭 53-27027 号、同 53-25420 号に詳説される金属ハロゲン化銀、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化合物、例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様なオニウムハライド類、例えばヨードホルム、ブロモホルム、四塩化炭素、2-ブロモ-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素、N-ブロモ琥珀酸イミド、N-ブロモフタルイミド、N-ブロモアセトアミド等の N-ハロゲン化合物、その他、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロモ酢酸、2-ブロモエタノール、ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。

特に好ましくは、前記一般式(II)で表される化合物である。

[0076]

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子共、有機銀塩 1 モルに対し 0.001~0.7 モル、好ましくは 0.03~0.5 モル使用するのが好ましい。

[0077]

最も好ましい組合せは、平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いて形成した感光性ハロゲン化銀に対し、20℃以下の温度でハライドイオン源を有機銀に反応させて調製した、実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子のモル比率が 0.15~1 になるよう調整することである。

[0078]

次に、カルコゲン増感剤による化学増感について述べる。

本発明の熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀乳剤が前記一般式(I-1)又は(I-2)で表されるカルコゲン増感剤の少なくとも 1 種により化学増感が施されることが特徴である。

[0079]

前記一般式(I-1)において、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 で表される脂肪族基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基で、具体的にはメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、t-ブチル、ブチル、オクチル、デシル、ヘキサデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル、プロパルギル、3-ペンチニル、ベンジル、フェニル等の各基が挙げられる。

4,003,749, English patent 1,498,956 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 53-27027 number, same in 53-25420 detailed explanation onium halide and for example iodo form, bromoform, carbon tetrachloride, 2-bromo-2-methyl propane or other halogenated hydrocarbon, N-bromo succinic acid imide, N-bromo phthalimide, N-bromo acetamide or other N-halogen compound, like metal silver halide, ammonium halide or other inorganic halide compound, for example trimethyl phenyl ammonium bromide, cetyl ethyl dimethyl ammonium bromide, trimethyl benzyl ammonium bromide which is done in addition, You can list triphenylmethyl chloride, triphenylmethyl bromide, 2-bromoacetic acid, 2-bromoethanol, dichloro benzophenone etc.

It is a compound which is displayed with particularly preferably, aforementioned General Formula (II).

[0076]

As for these silver halide particle, 0.001 - 0.7 mole, preferably 0.03~0.5 mole it is desirable with conversion of silver halide particle, organic silver salt which is manufactured separately also silver halide particle, vis-a-vis organic silver salt 1 mole to use.

[0077]

As for most desirable combination, reacting to organic silver, itmanufactured halide ion source with temperature of 20 °or below vis-a-vis photosensitive silver halide which was formed making use of low-molecular-weight gelatin of average molecular weight 5 0,000 or less, in order for mole ratio of silver halide particle which is a photo-insensitive substantially to become 0.15 -1 it is to adjust.

[0078]

Next, you express with chalcogen sensitizer concerning chemical sensitization.

As for photothermographic material of this invention, chemical sensitization is administered photosensitive silver halide emulsion theaforementioned General Formula (I-1) or by at least 1 kind of chalcogen sensitizer which isdisplayed with (I-2), it is a feature densely.

[0079]

In aforementioned General Formula (I-1), as for aliphatic group which is displayedwith Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 and R_5 , with alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aralkyl group of straight chain, branched or cyclic, you canlist methyl, ethyl, propyl, i-propyl, t-butyl, butyl, octyl, decyl, hexadecyl, cyclopentyl, cyclohexyl, allyl, 2-butenyl, 3-pentenyl, propargyl, 3-pentynyl, benzyl, phenethyl or other each basis concretely.

ジル、フェネチル等の各基が挙げられる。

【0080】

Z₁、Z₂、Z₃、R₁、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ で表される芳香族基は、単環又は縮環のアリール基(フェニル、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、3-スルホフェニル、 α -ナフチル、4-メチルフェニル等)であり、複素環基は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子のうち少なくとも一つを含む 3~10 員の飽和もしくは不飽和の複素環基(ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル等)である。

【0081】

R₁、R₄ 及び R₅ で表されるカチオンは、アルカリ金属原子又はアンモニウムである。

【0082】

一般式(I-1)の化合物中、好ましくは、Z₁、Z₂ 又は Z₃ が、脂肪族基、芳香族基又は -OR₁ であり、R₁ が脂肪族基又は芳香族基のものである。

【0083】

又、Z₁、Z₂ 及び Z₃ の内の二つが互いに結合して形成してもよい環としては 5~7 員の(縮合)複素環が挙げられる。

【0084】

前記一般式(I-2)において、Z₄ 及び Z₅ は、各々アルキル基(メチル、エチル、*t*-ブチル、アダマンチル、*t*-オクチル等)、アルケニル基(ビニル、プロペニル等)、アラキル基(ベンジル、フェネチル等)、アリール基(フェニル、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、3-ニトロフェニル、4-オクチルスルファモイルフェニル、 α -ナフチル等)、複素環基(ピリジル、チエニル、フリル、イミダゾリル等)、-NR₆(R₇)、-OR₈ 又は -SR₉を表す。

R₆、R₇、R₈ 及び R₉ は、それぞれ同じでも異ってもよく、アルキル基、アラキル基、アリール基又は複素環基を表す。

このアルキル基、アラキル基、アリール基又は複素環基としては、一般式(I-1)における Z₁ と同様な具体例が挙げられる。

ただし、R₆ 及び R₇ は、水素原子又はアシル基(アセチル、プロパノイル、ベンゾイル、ヘプタフルオロブタノイル、ジフルオロアセチル、4-ニトロベンゾイル、 α -ナフトイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル等)であってもよい。

又、Z₄ と Z₅ が互いに結合して形成してもよい環としては 5~7 員の(縮合)複素環が挙げられる。

【0080】

As for aromatic group which is displayed with Z₁、Z₂、Z₃、R₁、R₂、R₃、R₄ and R₅, with aryl group (phenyl, pentafluorophenyl, 4-chlorophenyl, 3-sulfo phenyl, ;al-naphthyl, 4-methylphenyl etc) of monocycle or condensed ring, as for heterocyclic group, 3 - 10-member where inside at least one of nitrogen atom, oxygen atom or sulfur atom is included it is a heterocyclic group (pyridyl, thienyl, furil, thiazolyl, imidazolyl, benzoimidazolyl etc) of saturated or unsaturated.

【0081】

cation which is displayed with R₁、R₄ and R₅ is alkali metal atom or ammonium.

【0082】

In compound of General Formula (I-1), preferably, Z₁、Z₂ or Z₃, aliphatic group, aromatic group or with -OR₁, R₁ is things such as aliphatic group or aromatic group.

【0083】

two inside also, Z₁、Z₂ and Z₃ connecting mutually, 5 - 7-member you can list (Condensation) heterocycle as ring which it is possible to form.

【0084】

In aforementioned General Formula (I-2), each alkyl group (methyl, ethyl, *t*-butyl, adamantyl, *t*-octyl etc), alkenyl group (vinyl, propenyl etc), aralkyl group (benzyl, phenethyl etc), aryl group (phenyl, pentafluorophenyl, 4-chlorophenyl, 3-nitrophenyl, 4-octyl sulfamoyl phenyl, ;al-naphthyl etc), heterocyclic group (pyridyl, thienyl, furil, imidazolyl etc), -NR₆ (R₇), -OR₈ or -SR₉ you display Z₄ and Z₅.

R₆、R₇、R₈ and R₉, being same respectively, even when are possible, display alkyl group, aralkyl group, aryl group or heterocyclic group to differ.

As this alkyl group, aralkyl group, aryl group or heterocyclic group, you can list embodiment which is similar to Z₁ in General Formula (I-1).

However, R₆ and R₇ are good even with hydrogen atom or acyl group (acetyl, propanoyl, benzoyl, heptafluorobutanoyl, difluoro acetyl, 4-nitrobenzoyl, ;al-naphthoyl, 4-trifluoromethyl benzoyl etc).

also, Z₄ and Z₅ connecting mutually, 5 - 7 -member you can list (Condensation) heterocycle as ring which it is possible to form.

【0085】

一般式(I-1)又は(I-2)で表されるカルコゲン増感剤は、酸化剤の存在に関わることなく、ハロゲン化銀粒子において銀イオンと反応して増感核を形成し、化学増感することができる。

【0086】

カルコゲン増感剤の使用量は、用いる増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子、化学増感環境等により様ではないが、概ねハロゲン化銀及び有機銀の総量1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モルが好ましく、より好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-3} モルである。

化学増感環境としては特に制限はないが、pHは4~10が好ましく、より好ましくは5~8である。

温度としては、有機溶媒中にハロゲン化銀を含むハロゲン化銀乳剤においては10~35°Cが好ましく、より好ましくは17~27°Cである。

又、ゼラチン水溶液中に分散されたハロゲン化銀乳剤においては30~65°Cが好ましく、より好ましくは40~55°Cである。

【0087】

本発明のカルコゲン増感剤は2種以上使用してもよく、又、本発明のカルコゲン増感剤に加えて公知の化学増感剤を用いてもよい。

【0088】

一般式(I-1)及び(I-2)で表される化合物は、当業者に周知の通常の方法にて合成することができる。

【0089】

以下に、一般式(I-1)及び(I-2)で表されるカルコゲン増感剤の代表的具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0090】

【化3】

form.

【0085】

General Formula (I-1) or chalcogen sensitizer which is displayed with (I-2) reacting with silver ion without relating to existence of oxidant, in the silver halide particle, forms sensitization nucleus, chemical sensitization is possible.

【0086】

amount used of chalcogen sensitizer is not even with kind, silver halide particle, chemical sensitization environment etc of sensitizer which is used. In general, total weight per mole 10^{-8} ~ 10^{-2} mole of silver halide and organic silver is desirable, it is a more preferably 10^{-5} ~ 10^{-3} mole.

As chemical sensitization environment there is not especially restriction. pH 4 - 10 is desirable, it is a more preferably 5~8.

As temperature, 10 - 35 ° is desirable regarding silver halide emulsion which includes silver halide in organic solvent, it is a more preferably 17~27 °.

30 - 65 ° is desirable regarding silver halide emulsion which is dispersed in the also, gelatin aqueous solution, it is a more preferably 40~55 °.

【0087】

2 kinds or more it is possible to use chalcogen sensitizer of this invention, making use of chemical sensitizer of public knowledge in addition to chalcogen sensitizer of also, this invention it is good.

【0088】

General Formula (I-1) and in person skilled in the art it can synthesize compound which is displayed with (I-2), with widely known conventional method.

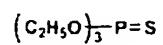
【0089】

Below, General Formula (I-1) and representative embodiment of chalcogen sensitizer which is displayed with (I-2) is shown, but it is not something which is limited in this.

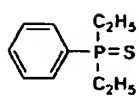
【0090】

【Chemical Formula 3】

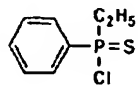
I-1



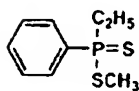
I-2



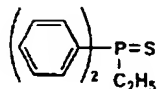
I-3



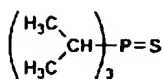
I-4



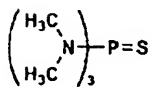
I-5



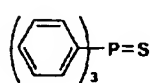
I-6



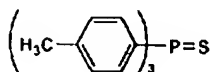
I-7



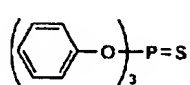
I-8



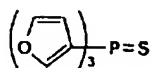
I-9



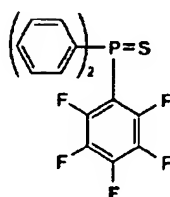
I-10



I-11



I-12



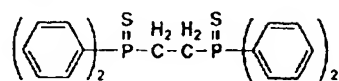
【0091】

【化 4】

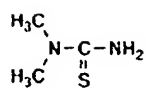
【0091】

[Chemical Formula 4]

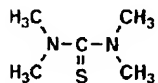
I-13



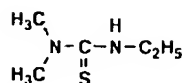
I-14



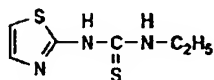
I-15



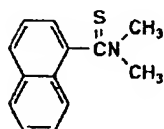
I-16



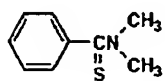
I-17



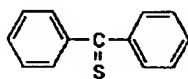
I-18



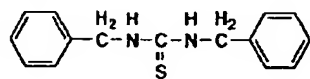
I-19



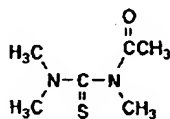
I-20



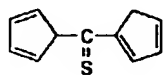
I-21



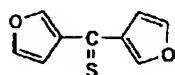
I-22



I-23



I-24



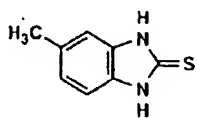
[0092]

【化 5】

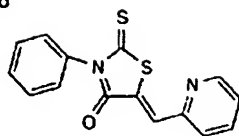
[0092]

[Chemical Formula 5]

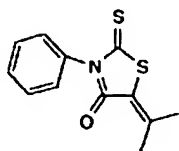
I-25



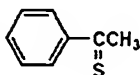
I-26



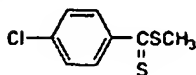
I-27



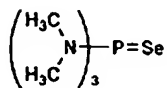
I-28



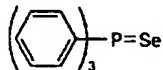
I-29



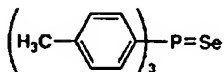
I-30



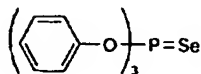
I-31



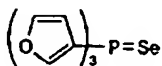
I-32



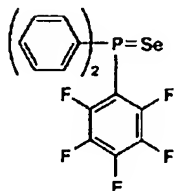
I-33



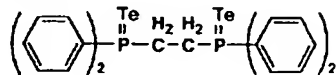
I-34



I-35



I-36



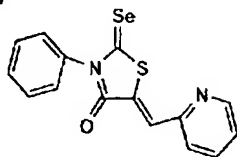
[0093]

[化 6]

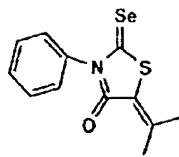
[0093]

[Chemical Formula 6]

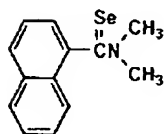
I-37



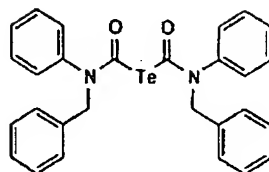
I-38



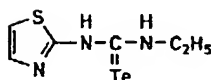
I-39



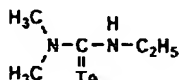
I-40



I-41



I-42



【0094】

次に、本発明で用いられる赤外染料について説明する。

本発明に好ましく用いられる赤外染料は、チオピリリウム核を有するスクアリリウム染料(本明細書ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ)及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料(本明細書ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ)、又スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料である。

【0095】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に 1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に 1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4,5-ジオンを有する化合物である。

ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。

以下、本明細書では、これらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料と呼ぶ。

【0096】

以下に本発明に用いられるスクアリリウム染料を例示するが、本発明はこれらに限定されない。

【0097】

[0094]

Next, you explain concerning infrared dye which is used with this invention.

infrared dye which is used for this invention desirably squarylium dye which possesses thiopyrylium nucleus (With this specification it calls thiopyrylium squarylium dye) and squarylium dye which possesses pyrylium nucleus (With this specification it calls pyrylium squarylium dye), is thiopyrylium croconium dye, or pyrylium croconium dye which in addition resembles to squarylium dye.

[0095]

Furthermore compound which possesses squarylium nucleus, in molecular structure with the compound which it possesses 1 -cyclobutene -2- hydroxy-4- on, compound which possesses croconium nucleus is compound which it possesses 1 -cyclopentene -2- hydroxy-4,5-dion in molecular structure.

Here, hydroxyl group has been allowed to have done dissociated.

Below, with this specification, lumping together these dye conveniently, it calls squarylium dye.

[0096]

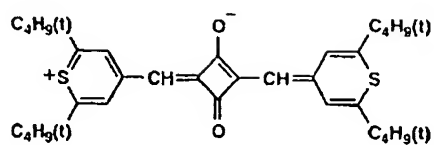
squarylium dye which is used for this invention below is illustrated, but the this invention is not limited in these.

[0097]

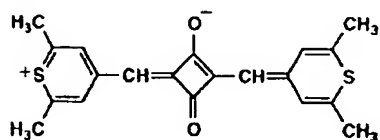
【化 7】

[Chemical Formula 7]

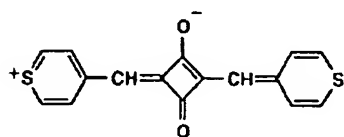
IRF-1



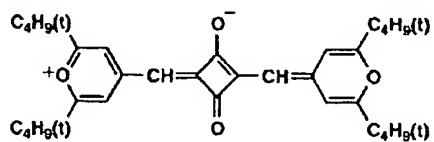
IRF-2



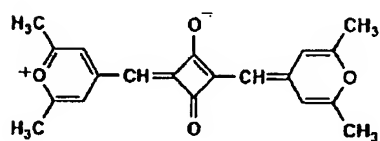
IRF-3



IRF-4



IRF-5



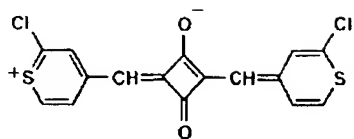
【0098】

[0098]

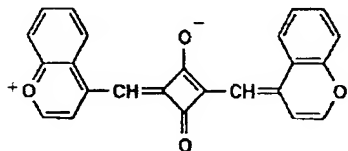
【化 8】

[Chemical Formula 8]

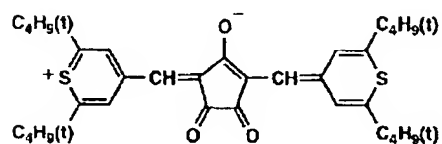
IRF-6



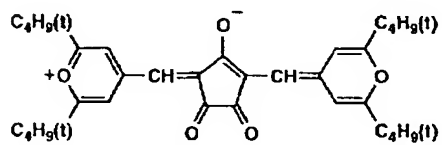
IRF-7



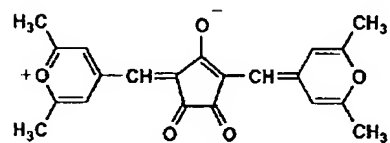
IRF-8



IRF-9



IRF-10



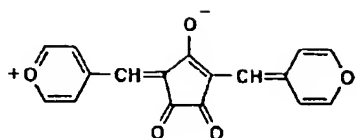
【0099】

【化 9】

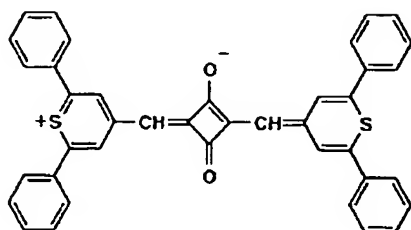
[0099]

[Chemical Formula 9]

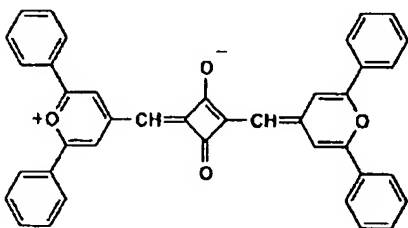
IRF-11



IRF-12



IRF-13



【0100】

これらのスクアリリウム染料については特願平 10-309493 号に記載された方法により合成が出来る。

【0101】

これらの染料を熱現像感光層中へ添加する場合には、溶剤に溶解し溶液として添加するのが一般的であるが、所謂、固体分散といわれる方法により、微粒子上に分散し添加することも出来る。

【0102】

本発明の熱現像感光材料には還元剤が内蔵されている。

好適な還元剤の例は、米国特許 3,770,448 号、同 3,773,512 号、同 3,593,863 号、及び RD17029 及び 29963 に記載されており、次の如きものが挙げられる。

【0103】

アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物(2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセン等);還元剤の

【0100】

Synthesis is possible with method which is stated in Japan Patent Application Hei 10-309493 number concerning these squarylium dye.

【0101】

When these dye are added to in thermal developing photosensitive layer, adding as solution to melt in solvent it is general it disperses on fine particle, but due to method which is called generally known, solid dispersion, it is possible also to add.

【0102】

reductant is built in to photothermographic material of this invention.

Example of preferred reductant, U.S. Patent 3,770,448 number, same 3,773,512, same 3,593,863, and is stated in RD17029, and 29963 can list next kind of ones.

【0103】

amino hydroxy cycloalkenone compound (2-hydroxy piperidino -2- cyclohexenone etc); as precursor of reductant

前駆体としてアミノリダクトン類エステル(ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート等);N-ヒドロキシ尿素誘導体(N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素等);アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類(アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン等);ホスファーマミドフェノール類;ホスファーマミドアニリン類;ポリヒドロキシベンゼン類(ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、i-プロピルヒドロキノン及びメチルスルホニルヒドロキノン等);スルフヒドロキサム酸類(ベンゼンスルフヒドロキサム酸等);スルホンアミドアニリン類(4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン等);2-テトラゾリルチオヒドロキノン類(2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン等);テトラヒドロキノキサリン類(1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン等);アミドオキシニン類;アジン類(脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組合せ等);ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシラミンの組合せ、リダクトン又はヒドラジン;ヒドロキサン酸類;アジン類とスルホンアミドフェノール類の組合せ; α -シアノフェニル酢酸誘導体;ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組合せ;5-ピラゾロン類;スルホンアミドフェノール還元剤;2-フェニルインダン-1,3-ジオン等;クロマン;1,4-ジヒドロピリジン類(2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン等);ビスフェノール類(ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,5-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール等)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。

[0104]

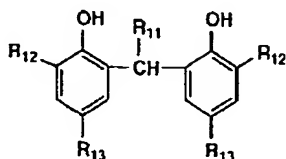
これらの中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。

ヒンダードフェノール類としては下記一般式(A)で表される化合物が挙げられる。

[0105]

[化 10]

一般式(A)



[0106]

式中、 R_{11} は水素原子又は炭素原子数 1~10 のアルキル基(i-プロピル、ブチル、2,4,4-トリメチル

aminoreductone ester (piperidino hexose reductone mono acetate etc); N- hydroxy urea derivative (N- p- methylphenyl-N- hydroxy urea etc); hydrazone of aldehyde or ketone (anthracene aldehyde phenyl hydrazone etc); phosphoramidate phenol; phospho—amide anilines; poly hydroxy benzene (hydroquinone、 t-butyl-hydroquinone、 i-propyl hydroquinone and methyl sulfonyl hydroquinone etc); ス jp11 フ hydroxamic acid (benzene ス jp11 フ hydroxamic acid etc); sulfonamide anilines (4 - (N- methane sulfonamide) aniline etc); 2 -tetrazolyl thio hydroquinone type (2 -methyl-5- (1 -phenyl-5-tetrazolyl thio) hydroquinone etc); tetrahydro quinoxaline (1, 2, 3 and 4 -tetrahydro quinoxaline etc); amide oxine;azine (aliphatic carboxylic acid aryl hydrazide and combination etc of ascorbic acid); combination, reductone or hydrazine; hydroxamic acid of poly hydroxy benzene and the hydroxylamine; combination of azine and sulfonamide phenols; ;al -cyanophenyl acetic acid derivative; bis-;be -naphthol and 1 and 3 -dihydroxybenzene derivative combination;5 -pyrazolone type;; chroman;1, 4- dihydropyridine such as sulfonamide phenol reductant; 2- phenyl indane-1, 3- dion (2 and 6 -dimethoxy-3,5-di carboethoxy-1, 4- dihydropyridine etc); bisphenols (bis (2 -hydroxy-3- t-butyl-5-methylphenyl) methane、 2, 2- bis (4 -hydroxy-3- methylphenyl) propane、 4,5-ethylidene-bis (2 -t-butyl-6-methyl) phenol etc), ultraviolet light-sensitive ascorbic acid derivative and 3 -pyrazolidones。

[0104]

Especially desirable reductant is hindered phenols even among these.

You can list compound which is displayed with below-mentioned General Formula (A) as hindered phenols.

[0105]

[Chemical Formula 10]

[0106]

In Formula, R_{11} displays alkyl group (i-propyl、 butyl、 2,4, 4-trimethyl pentyl etc) of hydrogen atom or the number of

ペンチル等)を表し、 R_{12} 及び R_{13} は各々、炭素原子数 1~5 のアルキル基(メチル、エチル、t-ブチル等)を表す。

【0107】

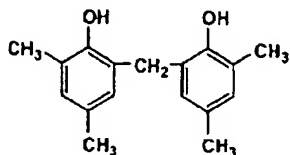
一般式(A)で表される化合物の具体例を以下に示す。

ただし、本発明は、これらに限定されない。

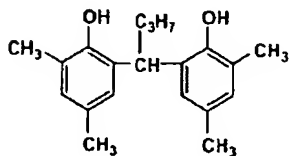
【0108】

【化 11】

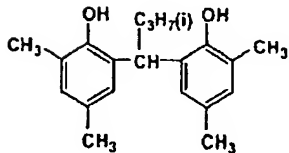
A-1



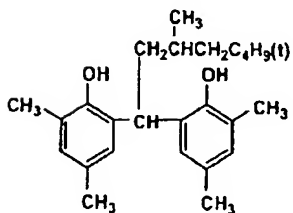
A-2



A-3



A-4



【0109】

carbon atoms 1~10, R_{12} and R_{13} each, display alkyl group (methyl, ethyl, t-butyl etc) of the number of carbon atoms 1~5.

【0107】

embodiment of compound which is displayed with General Formula (A) is shown below.

However, this invention is not limited in these.

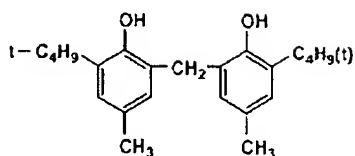
【0108】

[Chemical Formula 11]

【0109】

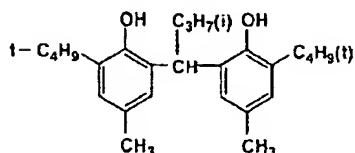
【化 12】

A-5

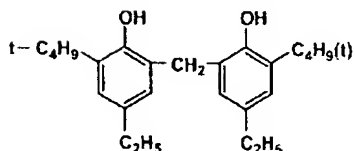


[Chemical Formula 12]

A-6



A-7



【0110】

上記一般式(A)で表される化合物を初めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀 1 モル当たり 1×10^{-2} ~10 モル、特に好ましくは 1×10^{-2} ~1.5 モルである。

【0110】

amount used of reductant which begins compound which is displayed with above-mentioned General Formula (A) is preferably per mole of silver 1×10^{-2} ~10 mole, particularly preferably 1×10^{-2} ~1.5 mole.

【0111】

本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルアセタール類(ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール等)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹

【0111】

preferred binder, generally with colorless, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition medium, for example gelatin, gum arabic, polyvinyl alcohol, hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, polyvinyl pyrrolidone, casein, starch, polyacrylic acid, poly methyl methacrylic acid, polyvinyl chloride, poly methacrylic acid, styrene-maleic anhydride copolymer, styrene-acrylonitrile copolymer, styrene-butadiene copolymer, polyvinyl acetal which form film (poly (vinyl formal) and poly (vinyl butyral) etc), polyesters, polyurethanes, phenoxy resin, poly vinylidene chloride, polyepoxide, polycarbonate and poly vinyl acetate, cellulose esters, polyamide are listed to photothermographic material of this invention with

脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セルロースエステル類、ポリアミド類が挙げられる。

バインダーは親水性でも非親水性でもよい。

【0112】

又、感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光性層の外側に非感光性層を有することができる。

これらの非感光性層に用いられるバインダーは、感光性層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0113】

熱現像の速度を速めるために、本発明においては、感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

更に好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。

1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0114】

熱現像感光材料には、色調剤、色調付与剤もしくは付活剤トナーと称せられる添加剤(以下、色調剤と呼ぶ)が使用されることが望ましい。

【0115】

色調剤は、有機銀塩と還元剤の酸化還元反応に関与して、生ずる銀画像を濃色、特に黒色にする機能を有する。

好適な色調剤の例は RD17029 号に開示されており、次の様なものがある。

【0116】

イミド類(フタルイミド等);環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び 2,4-チアゾリジンジオン等);ナフタールイミド類(N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド等);コバルト錯体(コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート等)、メルカプタン類(3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール等);N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド類(N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド等);ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム誘導体及び或る種の光漂白剤の組合せ(N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)及び 2-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組合せ等);メロシアン染料(3-

transparent or semitransparent.

binder with hydrophilicity and is good with non-hydrophilic.

【0112】

In order protects surface of also, photosensitive material and/or to prevent scratch, it is possible to possess nonphotosensitive layer in outside of photosensitive layer.

As for binder which is used for these nonphotosensitive layer, as binder which is used for photosensitive layer it is good even with kind which differs even in same kind.

【0113】

In order to hasten velocity of thermal developing, regarding to this invention, the binder amount of photosensitive layer is $1.5 - 10 \text{ g/m}^2$, it is desirable densely.

Furthermore it is a preferably $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$.

1.5 There are times when under g/m^2 concentration of unexposed part rises, greatly does not withstand use.

【0114】

additive (Below, it calls colorant) which is named colorant, color imparting agent or promoter toner is used for the photothermographic material, densely is desirable.

【0115】

colorant, participating in redox reaction of organic silver salt and reductant, has function which designates silver image which it occurs as deep color, especially black.

Example of preferred colorant is disclosed in RD17029 number, following way is a thing.

【0116】

imides (phthalimide etc); cyclic imides, pyrazoline-5-on, and quinazolinone (succinimide, 3-phenyl-2-pyrazoline-5-on, 1-phenylurazol, quinazoline and 2 and 4-thiazolidinedione etc); naphthalamide (N-hydroxy-1,8-naphthalamide etc); cobalt complex (hexamine trifluoroacetate etc of cobalt), mercaptans (3-mercapto-1,2,4-triazole etc); N-(aminomethyl) aryl dicarboxyimide (N-(dimethylamino methyl) phthalimide etc); block combination of the photobleach of pyrazoles, isothiuronium derivative and certain kind which are done (N,N'-hexamethylene (1-carbamoyl-3,5-dimethyl pyrazole), 1 and 8 - (3 and 6-dioxaoctane) bis (isothiuronium trifluoroacetate) and 2-combination etc of (tribromo methyl sulfonyl) benzothiazole); merocyanine dye (3-ethyl-5-((3-ethyl-2-benzothiazolinyldene (benzothiazolinyldene)) - 1-methyl ethylidene) - 2-thio-2, 4-oxazolidine dion etc); the

エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン等);フタラジン、フタラジン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメチルオキシフタラジン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジンとスルフィン酸誘導体の組合せ(6-クロロフタラジン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は 8-メチルフタラジン+p-トリスルホン酸ナトリウム等);フタラジン+フタル酸の組合せ;フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又は o-フェニレン酸誘導体及びその無水物(フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物等)から選択される少なくとも一つの化合物との組合せ;キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体;ベンズオキサジン-2,4-ジオン類(1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン等);ピリミジン類及び不斉-トリアジン類(2,4-ジヒドロキシピリミジン等)、及びテトラアザペンタレン誘導体(3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン等)。

[0117]

好ましい色調剤としては、フタラゾン又はフタラジンである。

本発明においては、感光性層側にマツト剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷付き防止のために、感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の全バインダーに対し質量比で 0.5~30%含有することが好ましい。

[0118]

又、支持体を挟み感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも 1 層中にマツト剤を含有することが好ましく、感光材料の滑り性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を、感光層側の反対側の層の全バインダーに対し質量比で 0.5~40%含有することが好ましい。

[0119]

用いられるマツト剤の材質は有機物及び無機物の何れでもよい。

例えば、無機物としては、スイ斯特許 330,158 号等に記載のシリカ、仏国特許 1,296,995 号等に

phthalazinone、phthalazinone derivative or metal salt of these derivative (4 - (1 -naphthyl) phthalazinone、6-chloro phthalazinone、5,7-dimethyl oxy phthalazinone、and 2 and 3 -dihydro-1, 4- phthalazine dion); combination of phthalazinone and the sulfinic acid derivative (6 -chloro phthalazinone+sodium benzenesulfinate or 8 -methyl phthalazinone+p- trisulfonic acid sodium etc); combination of phthalazine+phthalic acid; phthalazine (adduct of phthalazine is included.) with combination with compound of at least one which is selected from maleic acid anhydrous ones, and phthalic acid、2, 3- naphthalenedicarboxylic acid or o-phenylene acid derivative and its anhydride (phthalic acid、4- methyl phthalic acid、4- nitro phthalic acid and tetrachlorophthalic acid anhydrous ones etc); quinazoline dion and benzoxazine、ナ jp11 jp7 キサ gin derivative; benzoxazine-2, 4- dion (1 and 3 -benzoxazine-2, 4- dion etc); pyrimidines and asymmetric-triazines (2 and 4 -dihydroxy pyrimidine etc), and tetraazapentalene derivative (3 and 6 -di mercapto-1, 4- biphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalene etc).

[0117]

As desirable colorant, it is a phthalazone or a phthalazine.

Regarding to this invention, it contains matte agent in photosensitive layer side densely to be desirable, because of scratch prevention of image after thermal developing, the matte agent is allotted to surface of photosensitive material, it is desirable densely, 0.5 - 30% it contains matte agent with mass ratio vis-a-vis all binder of photosensitive layer side densely it is desirable.

[0118]

Putting between also, support, when it provides nonphotosensitive layer in opposite side of photosensitive layer, nonphotosensitive layer side it contains matte agent at least in 1 layer densely to be desirable, matte agent is allotted to surface of the photosensitive material even lubricity of photosensitive material and because of fingerprint deposition prevention, to be desirable densely, matte agent, 0.5 - 40% it contains with mass ratio vis-a-vis all binder of layer of opposite side of photosensitive layer side densely it is desirable.

[0119]

material of matte agent which is used is good with whichever of the organic matter and inorganic substance.

TRANSLATION STALLED for example inorganic substance Switzerland patent 330,158 silica、French Patent

記載のガラス粉、英国特許 1,173,181 号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマツト剤として用いることができる。

有機物としては、米国特許 2,322,037 号等に記載の澱粉、ベルギー特許 625,451 号や英国特許 981,198 号等に記載された澱粉誘導体、特公昭 44-3643 号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許 330,158 号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許 3,079,257 号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許 3,022,169 号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マツト剤を用いることができる。

【0120】

マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでもよいが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

マツト剤の大きさはマツト剤の体積を球形に換算した時の直径で表される。

本発明においてマツト剤の粒径とは、この球形換算した直径のことを示すものとする。

【0121】

本発明に用いられるマツト剤は、平均粒径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。

又、粒子サイズ分布の変動係数としては 50% 以下であることが好ましく、更に、好ましくは 40% 以下であり、特に好ましくは 30% 以下となるマツト剤である。

【0122】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は下記の式で表される値である。

(粒径の標準偏差/粒径の平均値) $\times 100$ マツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

マツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法を用いてもよい。

又、複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

1,296,995 glass patent 1,173,181 alkaline earth metal cadmium, zinc or other carbonate, matte agent

As organic matter, organic matte agent like polycarbonate which is stated in polyacrylonitrile, U.S. Patent 3,022,169 number etc which is stated in polystyrene or poly methacrylate, U.S. Patent 3,079,257 number etc which is stated in polyvinyl alcohol, Switzerland patent 330,158 number etc which is stated in starch derivative, Japan Examined Patent Publication Sho 44-3643 number etc which is stated in starch, Belgian Patent 625,451 number and English patent 981,198 number etc which are stated in U.S. Patent 2,322,037 number etc can be used.

【0120】

shape of matte agent, fixed form, is good amorphous whichever, but with preferably fixed form, it can use spherical shape desirably.

size of matte agent when converting volume of matte agent to the spherical shape, is displayed with diameter.

Regarding to this invention, particle diameter of matte agent, this spherical shape show the diameter saw which is converted.

【0121】

As for matte agent which is used for this invention, average particle diameter is $0.5 - 10 \mu\text{m}$, it is desirable densely, furthermore it is a preferably $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$.

It is 50% or less as variance of also, particle size distribution, it is desirable densely, furthermore, with preferably 40% or less, it is a matte agent which becomes particularly preferably 30% or less.

【0122】

Here, variance of particle size distribution is value which is displayed with below-mentioned formula.

(mean of standard deviation/particle diameter of particle diameter) $\times 100$ matte agent includes in constituent layer of option, it is possible densely, but with constituent layer other than preferably photosensitive layer, most it is a layer of outside furthermore considered as preferably support.

addition method of matte agent, dispersing in precoat liquid, is good even with method which coating fabric is done and, coating fabric after doing coating solution, before drying ends, making use of method which matte agent spraying is done it is good.

When matte agent of kind of also, plural is added, it is possible to jointly use method of both.

[0123]

本発明において架橋剤として使用できる化合物の例としては、特願 2000-77904 号に開示される一般式(1)又は一般式(2)で表されるシラン化合物が挙げられる。

[0124]

熱現像感光材料には、特開昭 63-159841 号、同 60-140335 号、同 63-231437 号、同 63-259651 号、同 63-304242 号、同 63-15245 号、米国特許 4,639,414 号、同 4,740,455 号、同 4,741,966 号、同 4,751,175 号、同 4,835,096 号等に記載された増感色素が使用できる。

有用な増感色素は、例えば RD17643,IV-A 項 (1978 年 12 月 23 頁)に記載又は引用された文献に記載されている。

[0125]

特に、各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

例えば、アルゴンイオンレーザー光源に対しては、特開昭 60-162247 号、特開平 2-48635 号、米国特許 2,161,331 号、西独特許 936,071 号、特開平 5-11389 号等に記載のシンプルメロシアニン類;ヘリウムネオンレーザー光源に対しては、特開昭 50-62425 号、同 54-18726 号、同 59-102229 号に示された三核シアニン色素類、特開平 7-287338 号に記載されたメロシアニン類;LED 光源及び赤外半導体レーザー光源に対しては特公昭 48-42172 号、同 51-9609 号、同 55-39818 号、特開昭 62-284343 号、特開平 2-105135 号に記載されたチアカルボシアニン類;赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭 59-191032 号、特開昭 60-80841 号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭 59-192242 号、特開平 3-67242 号の一般式(IIIa)、(IIIb)に記載された 4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類等が有利に選択される。

更に、赤外レーザー光源の波長が 750nm 以上更に好ましくは 800nm 以上である場合、このような波長域のレーザーに対応する為には、特開平 4-182639 号、同 5-341432 号、特公平 6-52387

[0123]

Regarding to this invention, you can list silane compound which is displayed with General Formula (1) or General Formula (2) which is disclosed in Japan Patent Application 2000-77904 number as the crosslinking agent as example of compound which you can use.

[0124]

Japan Unexamined Patent Publication Showa 63- 159841 number and same 60 - 140335, same 63 - 231,437, same 63- 259651, same 63 - 304242, same 63 - 15245, U.S. Patent 4,639,414 number, you can use to photothermographic material , sensitizing dye which in same 4,740,455 and same 4,741,966, same 4,751,175, same 4,835,096 etc is stated.

useful sensitizing dye in for example RD17643,IV-Item A (1978 December 23 page) statement or is stated in literature which quotation is done.

[0125]

Especially, sensitizing dye which possesses spectrum sensitivity which issued for spectral characteristic of various scanner light source can be selected profitably.

Vis-a-vis for example argon ion laser light source, simple merocyanine which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-162247 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 48635 number, U.S. Patent 2,161,331 number, West German Patent 936,071 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-11389 number etc; vis-a-vis helium neon laser light source, Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-62425 number, same 54 - 18726, same trinuclear cyanine dye and merocyanine which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-287338 number which are shown in 59 - 102229; thia carbocyanine which are stated in Japan Examined Patent Publication Sho 48-42172 number, same 51 - 9609, same 55 - 39818, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 284343 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 105135 number vis-a-vis LED light source and infrared semiconductor laser light source; General Formula of tri carbocyanine, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-192242 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 67242 number which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-191032 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-80841 number vis-a-vis the infrared semiconductor laser light source (IIIa), are contained di carbocyanine etc which are selected 4 -quinoline nucleus where it is stated in (IIIb) profitably.

Furthermore, when wavelength of infrared laser light source 750 nm or greater furthermore it is a preferably 800 nm or greater, in order to correspond to laser of this kind of wavelength region, it can use sensitizing dye which is stated in

号、同 3-10931 号、米国特許 5,441,866 号、特開平 7-13295 号等に記載される増感色素が好ましく用いられる。

【0126】

これらの増感色素は単独で用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素と共に、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでいてもよい。

【0127】

これらの増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば、溶剤に添加して、あるいは微粒子状に分散した所謂固体分散状態で、ハロゲン化銀粒子あるいはハロゲン化銀粒子/有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。

又、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低カブリを達成できる。

【0128】

現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させる為などに、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0129】

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、如何なる構造のものでもよいが、Ar-SM、Ar-S-S-Ar で表されるものが好ましい。

ここで、M は水素原子又はアルカリ金属原子であり、Ar は 1 個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム又はテルリウム原子を有する芳香環又は縮合芳香環である。

好ましくは、複素芳香環は、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾー

Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 182639 number, same 5 -341432, Japan Examined Patent Publication Hei 6-52387 number, same 3 - 10,931, U.S. Patent 5,441,866 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-13295 number etc desirably.

[0126]

It is possible to use these sensitizing dye with alone, combination of the sensitizing dye is often used with objective of especially strong color sensitization.

With sensitizing dye, with substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitizing action substantially, it is possible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion.

[0127]

Generally known solid dispersion when addition time of these sensitizing dye has been good any time point after silver halide manufacturing, adding to for example solvent, or disperses to fine particulate state, it can add to photosensitive emulsion which contains silver halide particle or the silver halide particle/organic silver salt particle.

In same way as heteroatom containing compound which possesses adsorptivity vis-a-vis the also, aforementioned silver halide particle, preceding chemical sensitization, it adds to silver halide particle and after adsorbing, it is possible also, prevents dispersing of the chemical sensitization center nucleus because of this to administer chemical sensitization, it is possible densely, can achieve high sensitivity, low fog.

[0128]

Controlling or promoting development, or in order to control development, in order spectral sensitization efficiency to improve, storage property of development front and back in order etc to improve, mercapto compound, disulfide chemical compound, it can contain thione compound.

[0129]

When mercapto compound is used for this invention, it is good with those of what structure, but those which are displayed with Ar-SM, Ar-S-S-Ar are desirable.

Here, as for M with hydrogen atom or alkali metal atom, as for Ar it is a aromatic ring or a fused aromatic ring which possesses nitrogen, sulfur, oxygen, selenium or tellerium atom of one or more.

preferably, heteroaromatic ring is benzimidazole, naphthoimidazole, benzothiazole, naphthothiazole, benzoxazole, naphthoxazole, benzoselenazole, benzotellurazole, imidazole, oxazole, pyrazole, triazole, thiadiazole, tetrazole, triazine, pyrimidine, pyridazine, pyrazine, pyridine, purine, quinoline or

ル、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、プリン、キノリン又はキナゾリノンである。

この複素芳香環は、ハロゲン(臭素及び塩素)、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、アルキル(1個以上の炭素原子、好ましくは 1~4 個の炭素原子を有するもの)及びアルコキシ(1 個以上の炭素原子、好ましくは 1~4 個の炭素原子を有するもの)から成る置換基群から選択される置換基を有してもよい。

メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0130]

本発明においては、上記の強色増感剤の他に、特願 2000-70296 号に開示される一般式(1)で表される化合物を強色増感剤として使用できる。

[0131]

強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に、銀 1 モル当たり 0.001~1.0 モルの範囲で用いるのが好ましい。

特に好ましくは、銀 1 モル当たり 0.01~0.5 モルである。

[0132]

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも 1 層の感光性層を有する。

支持体上に感光性層のみを形成してもよいが、感光性層の上に少なくとも 1 層の非感光性層を形成することが好ましい。

感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために、感光性層と同じ側にフィルター染料層及び/又は反対側にアンチハレーション染料層、所謂バック層を形成してもよいし、感光性層に染料又は顔料を含ませてもよい。

用いられる染料としては所望の波長範囲で目的の吸収を有するものであれば如何なる化合物でもよいが、特開昭 59-6481 号、同 59-182436 号、

quinazolinone.

This heteroaromatic ring, halogen (bromine and chlorine), hydroxyl, amino, carboxyl, alkyl (Those which possess carbon atom of carbon atom, preferably 1~4 of one or more.) and may possess substituent which is selected from substituent group which consists of alkoxy (Those which possess carbon atom of carbon atom, preferably 1~4 of one or more.).

As mercapto-substituted heteroaromatic compound, you can list 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercapto-5-methylbenzothiazole, 3-mercapto-1,2,4-triazole, 2-mercaptoquinoline, 8-mercaptapurine, 2,3,5,6-tetrachloro-4-pyridine thiol, 4-hydroxy-2-mercapto pyrimidine, 2-mercapto-4-phenyl oxazole etc, but it is not limited in these.

[0130]

Regarding to this invention, you can use compound which is displayed with General Formula (1) which is disclosed in Japan Patent Application 2000-70296 number for other than the above-mentioned strong color sensitization medicine, as strong color sensitization medicine.

[0131]

As for strong color sensitization medicine, in emulsion layer which includes organic silver salt and silver halide particle, it is desirable to use in range of per mole of silver 0.001~1.0 mole.

It is a particularly preferably, per mole of silver 0.01~0.5 mole.

[0132]

photothermographic material of this invention has photosensitive layer of 1 layer at least on support.

It is possible to form only photosensitive layer on support, but forms the nonphotosensitive layer of 1 layer at least on photosensitive layer densely is desirable.

In order to control quantity or wavelength distribution of light which is passed in photosensitive layer, it is possible to filter dye layer and/or opposite side to form antihalation dye layer, generally known backing layer on same side as photosensitive layer and, it is possible to make dye or pigment photosensitive layer include.

If it is something which possesses absorption of objective with desired wavelength range as dye which is used, it is good any compound, but the Japan Unexamined Patent Publication

米国特許 4,271,263 号、同 4,594,312 号、欧州特許公開 533,008 号、同 652,473 号、特開平 2-216140 号、同 4-348339 号、同 7-191432 号、同 7-301890 号等に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0133】

又、これらの非感光性層には、前記のバインダーやマツト剤を含有することが好ましく、更にポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのような滑り剤を含有してもよい。

【0134】

感光性層は複数層にしてもよく、又、階調の調節のため、感度を高感層/低感層又は低感層/高感層としてもよい。

【0135】

各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の構成層の何れに添加してもよい。

熱現像感光材料には、上述した以外に、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いてもよい。

これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は、RD17029(1978 年 6 月、9~15 頁)に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0136】

本発明の熱現像感光材料の好ましい総銀量は $0.5\sim 2.4\text{g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $1.0\sim 2.2\text{g/m}^2$ である。

この総銀量は、感光材料の使用目的、条件などに応じて決められるが、上記の範囲に調製することにより、感度、カブリ、保存性能などの性能が良好な熱現像感光材料を得ることが出来る。

【0137】

熱現像感光材料の塗布に用いられる全ての塗布液は、塗布前に濾過することが好ましい。

その濾過では、絶対濾過精度又は準絶対濾過精度が $5\sim 50\mu\text{m}$ の濾材を少なくとも 1 回は通過させることが好ましい。

【0138】

又、熱現像感光材料を塗布生産するに当たって、塗布液中の気泡が、泡筋、ピンホール等の

Showa 59-6481 number, same 59 - 182436, U.S. Patent 4,271,263 number, same 4,594,312, European Patent Publication 533,008 number and same 652,473, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 216140 number, same 4 - 348339, same 7 - 191432, Same 7 - It can use compound which in 301890 etc is stated desirably.

【0133】

Aforementioned binder and matte agent are contained in these nonphotosensitive layer of also, densely to be desirable, furthermore it is possible to contain lubricant like polysiloxane compound and wax and liquid paraffin.

【0134】

photosensitive layer it is possible, with as multiple layers for adjusting also, gradation, it is possible sensitivity as high sensitivity layer/low sensitivity layer or low sensitivity layer/high sensitivity layer.

【0135】

It is possible to add various additive to whichever of photosensitive layer、nonphotosensitive layer、or other constituent layer.

Description above other than doing, making use of detergent、antioxidant、stabilizer、plasticizer、ultraviolet absorber、coating aid etc it is good to photothermographic material .

These additive and other additive which description above are done can use compound which is stated in RD17029 (1978 June, 9~15 page) desirably.

【0136】

Entire silver amount where photothermographic material of this invention is desirable with $0.5\sim 2.4\text{g/m}^2$, furthermore is preferably $1.0\sim 2.2\text{g/m}^2$.

This entire silver amount it is decided according to use objective、condition etc of the photosensitive material can acquire photothermographic material where sensitivity、fog、storage performance or other performance is satisfactory, but by manufacturing in above-mentioned range.

【0137】

Filters all coating solution which is used for coating fabric of photothermographic material, before coating fabric densely is desirable.

With filtration, absolute filter precision or quasi- absolute filter precision filter material of $5\sim 50\mu\text{m}$ passes one time at least densely is desirable.

【0138】

When also, photothermographic material coating fabric is produced, gas bubble in coating solution, bubble muscle,

塗布不良を引き起こすことがあり、その場合の脱泡手段として、気泡の浮上分離、遠心分離、濾過、減圧脱気、液体の薄膜化流延による脱気、分離の効率化液加圧あるいは加圧と攪拌による気泡溶解、事前の液脱気による気泡溶解、超音波照射処理等の手段、又は何れか、もしくは全ての組合せにて塗布液中の気泡を脱泡してもよい。

【0139】

熱現像感光材料の塗布には、各層の塗布、乾燥を繰り返す逐次重層塗布方式が挙げられ、リバースロールコーティング、グラビアロールコーティング等のロール塗布方式、ブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、ダイコーティング等が用いられる。

又、複数のコーターを用いて、既塗布層の乾燥前に次の層を塗布して複数層を同時に乾燥させたり、スライドコーティング、カーテンコーティングや複数のスリットを有するエクストルージョン型ダイコーターを用いて、複数の塗布液を積層させて塗布する同時重層塗布方式も用いられる。

この内、後者が外部より持ち込まれる異物による塗布故障の発生を防止できる点で、より好ましい。

更に、同時重層塗布方式を用いる場合は、層間での混合を生じさせないために、最上層の塗布液の塗布時の粘度を $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上とし、他の層の塗布液の塗布時の粘度を $0.03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上とすることが好ましい。

又、各層の塗布液で溶解していた固形分が隣接する層と液体状で積層されると、隣接層の有機溶媒に難溶又は不溶の場合、境界面で析出して塗膜の乱れや濁りを引き起こすので、各層の塗布液に最も多く含まれる有機溶剤が同種(各塗布液に共通に含有される有機溶媒の各液における含有量が、他の有機溶媒よりも多い)であることが好ましい。

【0140】

重層塗布後は、出来るだけ早く乾燥されることが好ましく、流動、拡散、密度差等に起因する層間混合を避けるため 10 秒以内に乾燥工程に到るのが望ましい。

causes pinhole or other coating fabric deficiency densely to be, as the defoaming means in that case, with making thin film casting of floating separation, centrifugal separation, filtration and vacuum outgassing, liquid of gas bubble with making efficient liquid pressurization or pressurization and agitation of outgassing, separation with gas bubble melting and advance liquid outgassing gas bubble melting, ultrasound irradiation treatment or other means. or whichever, or defoaming it is possible to do gas bubble in coating solution with all combination.

【0139】

You can list to coating fabric of photothermographic material, sequential double layer coating system which repeats coating fabric, drying of each layer, can use reverse roll coating, gravure roll coating or other roll coating system and blade coating, wire bar coating, die coating etc.

Making use of coater of also, plural, coating fabric doing the following layer before drying previous paint layer, laminate doing the coating solution of plural making use of extrusion type die coater which dries multiple layers simultaneously, possesses slit of slide coating, curtain coating and plural, also simultaneous double layer coating system which coating fabric it does is used.

Among these, the latter in point which can prevent occurrence of coating damage with foreign matter which is brought, is more desirable from outside.

Furthermore, when simultaneous double layer coating system is used, because it does not do to cause mixture with interlayer, viscosity at time of coating fabric of coating solution of topmost layer is designated as $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ or greater, viscosity at time of coating fabric of coating solution of other layer is designated as $0.03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ or greater, it is desirable densely.

When solid component which is been dissolving with coating solution of also, each layer is laminated with adjacent layers and liquid, when it is a poorly soluble or insoluble in organic solvent of adjacent layer, precipitating with boundary interface, because it causes disorder and turbidity of coating, organic solvent which is most included in coating solution of each layer is same kind (content in each liquid of organic solvent which is contained commonly to each coating solution, is many in comparison with other organic solvent .), it is desirable densely.

【0140】

After double layer coating, in order to avoid interlayer mixture which is dried as quickly as possible to be desirable, originates in flow and scattering, density difference etc densely it is desirable to reach to drying process within 10

るのが望ましい。

乾燥方式については、熱風乾燥方式、赤外線乾燥方式などが用いられ、特に熱風乾燥方式が好ましい。

その時の乾燥温度は 30~100℃が好ましい。

【0141】

熱現像感光材料は、塗布・乾燥直後に目的のサイズに断裁後、包装されてもよいし、ロール状に巻き取り、断裁・包装する前に一時保管してもよい。

巻き取り方式は特に限定されないが、張力制御による巻き取りが一般的に用いられる。

【0142】

熱現像感光材料に用いられる支持体は、現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム(ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート等)であることが好ましい。

【0143】

中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック(SPS)の支持体が挙げられる。

支持体の厚みとしては 50~300 μ m 程度、好ましくは 70~180 μ m である。

又、熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。

採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。

【0144】

支持体の熱処理とは、これらの支持体を製膜後、感光性層が塗布される迄の間に、支持体のガラス転移点より 30℃以上、好ましくは 35℃以上、更に好ましくは 40℃以上高い温度で加熱することがよい。

【0145】

次に、本発明に用いられるプラスチックについて説明する。

PET はポリエステル成分が全てポリエチレンテレフタレートから成るものであるが、ポリエチレンテレフタレート以外に、酸成分としてテレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、イソフタル酸、ブチレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイン

second.

Concerning drying system, it can use hot air drying system and infrared light drying system etc, especially hot air drying system is desirable.

drying temperature of that time 30 - 100 ° is desirable.

【0141】

photothermographic material to size of objective may be packed, after cutting, immediately after coating fabric * drying and, windup, cutting * before packing, it is possible to roll to keep at one time.

winding system especially is not limited. It can use winding generally with tension control .

【0142】

support which is used for photothermographic material is plastic film (polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyimide, nylon, cellulose triacetate, polyethylene naphthalate etc) in order to prevent deformation of image after development, it is desirable densely.

【0143】

As desirable support even among them, polyethylene terephthalate (PET) and you can list support of plastic (SPS) which includes styrenic polymer which possesses the syndiotactic structure.

They are 50 - 300; μ m extent、preferably 70~180 ; μ m as thickness of support.

It is possible also to use plastic support which also, thermal processing is done.

You can list aforementioned plastic as plastic which you adopt.

【0144】

thermal processing of support, until after film manufacture, photosensitive layer is applied these support, between, it heats with temperature which 30 ° or higher、preferably 35 ° or higher、furthermore preferably 40 ° or higher is higher than glass transition temperature of support densely it is good.

【0145】

Next, you explain concerning plastic which is used for this invention.

PET is something where component of polyester consists of the all polyethylene terephthalate, but other than polyethylene terephthalate, modified polyester component of ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, cyclohexane dimethanol etc 10 mole % or less of total polyester is good

フタル酸、アジピン酸等と、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール等との変性ポリエステル成分が全ポリエステルの10モル%以下含まれたポリエステルであってもよい。

[0146]

SPS は通常のポリスチレン(アタクチックポリスチレン)と異なり、立体的に規則性を有したポリスチレンである。

SPS の規則的な立体規則性構造部分をラセモ連鎖といい、2 連鎖、3 連鎖、5 連鎖あるいはそれ以上と、規則的な部分がより多くあることが好ましく、本発明においては、ラセモ連鎖は、2 連鎖で 85%以上、3 連鎖で 75%以上、5 連鎖で 50%以上、それ以上の連鎖で 30%以上であることが好ましい。

SPS の重合は、特開平 3-131843 号記載の方法に準じて行うことができる。

[0147]

支持体の製膜方法及び下引製造方法は公知の方法を用いることができるが、好ましくは特開平 9-50094 号の段落[0030]~[0070]に記載された方法を用いることである。

[0148]

熱現像感光材料の露光は、アルゴンイオンレーザー(488nm)、He-Ne レーザー(633nm)、赤色半導体レーザー(670nm)、赤外半導体レーザー(780nm、820nm)等が好ましく用いられるが、レーザーパワーがハイパワーであること、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザーがより好ましく用いられる。

[0149]

本発明において、露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いることが好ましい。

ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザー走査中に最も垂直に近い角度として、好ましくは 55~88 度、より好ましくは 60~86 度、更に好ましくは 65~84 度、最も好ましくは 70~82 度であることを言う。

[0150]

レーザー光が、感光材料に走査される時の感光

even with polyester which is included terephthalic acid, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, isophthalic acid, butylene dicarboxylic acid, 5-sodium sulfo isophthalic acid, adipic acid etc and, as glycol component as acid component.

[0146]

SPS is polystyrene which possesses regularity in steric the conventional polystyrene (atactic polystyrene) unlike.

You call regular stereoregular structure part of SPS racemic chain, are many 2 linkage, 3 linkage, 5 linkage or above that and, regular portion it is desirable densely, regarding to the this invention, racemic chain with 2 linkage with 85% or more, 3 linkage with 75% or more, 5 linkage is 30% or more with linkage above that of 50% or more, , it is desirable densely.

You polymerize SPS, according to method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 1 31 843 number, it is possible densely.

[0147]

film manufacture method and subbing manufacturing method of support can use known method, but paragraph of preferably Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-50094 number "0030" - it is to use method which is stated in the "0070".

[0148]

As for exposure of photothermographic material, argon ion laser (488 nm), He-Ne laser (633 nm), red color semiconductor laser (670 nm), it can use infrared semiconductor laser (780 nm, 820 nm) etc desirably, but laser power is high power, from or other point which can designate photosensitive material as transparent, it can use infrared semiconductor laser more desirably.

[0149]

Regarding to this invention, it exposes with laser scanning light exposure , it is desirable densely, but exposed surface of photosensitive material and angle which scan laser light forms substantially become vertical and laser scanning lamp where is not densely used, it is desirable densely.

Here, "Substantially it becomes vertical, densely is not. " with, preferably 55~88 degrees, more preferably 60~86 degrees, furthermore a most preferably 70~82 second it is a degree of preferably 65~84 and as angle which is closest in laser scan vertically, you say densely.

[0150]

When laser light, scan being done in photosensitive material,

材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。

尚、ビームスポット直径の下限は $10\text{ }\mu\text{m}$ である。

このようなレーザー走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等の様な反射光に起因する画質劣化を減じることが出来る。

【0151】

又、本発明における露光は縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行うことも好ましい。

縦単一モードの走査レーザー光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、等の方法がよい。

尚、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が 5nm 以上、好ましくは 10nm 以上になるとよい。

露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 60nm 程度である。

【0152】

熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱することで現像される。

加熱温度としては $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましいのは $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

加熱温度が 80°C 以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、又、 200°C を超えるとバインダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく、搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。

【0153】

加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。

beam spot diameter with the photosensitive material exposed surface is preferably $200\text{ }\mu\text{m}$ or less、 more preferably $100\text{ }\mu\text{m}$ or less.

As for this, one where spot diameter is small decreases offset angle from verticality of laser incident angle, る it is desirable in point.

Furthermore lower limit of beam spot diameter is $10\text{ }\mu\text{m}$.

Occurrence or other like interference fringe way image deterioration which originates in the reflected light unevenness by doing this kind of laser scanning light exposure is reduced, it is possible densely.

[0151]

Exposure in also, this invention doing making use of laser scanning lamp which gives out scan laser light which is a vertical multi is desirable.

In comparison with scan laser light of vertical single mode occurrence or other image deterioration of interference fringe way unevenness decreases.

To vertical multi it converts, with combination wave, the return light is utilized, high frequency superimposition is applied, or other method is good.

Furthermore vertical multi, exposure wavelength is not single, it means densely, usually amount fabric of exposure wavelength 5 nm or greater、 preferably 10 nm or greater should have become.

There is not especially restriction in upper limit of amount fabric of exposure wavelength. They are usually 60 nm extent.

[0152]

photothermographic material is stability with ambient temperature, but after exposing it is developed by fact that it heats to high temperature.

$80 - 200^{\circ}$ is desirable as heating temperature, furthermore fact that it is desirable is $100 - 150^{\circ}$.

heating temperature with 80° or below sufficient image density is not acquired by short time, when it exceeds also, 200° , binder melts, not only a image itself such as copying to roller, causes adverse effect to also transport property and developing machine etc.

[0153]

silver image is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant.) with with redox reaction between reductant.

この酸化還元反応は、露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。

露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成が為される。

この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給なしに進行する。

【0154】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様がこれらに限定されるものではない。

尚、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を示す。

又、「mol/L 濃度」は「M」で表した。

【0155】

実施例 1

This redox reaction is promoted with catalysis of latent image which with exposure occurs in silver halide.

silver which is formed with reaction of organic silver salt in exposed region offers black picture, this forms unexposed region and control, can do formation of image.

This reaction process advances to supply none of water or other treatment solution from the outside.

[0154]

[Working Example(s)]

this invention is explained below, with Working Example, but it is not something where embodiment of this invention is limited in these.

Furthermore if especially it does not refuse, "%" in Working Example shows "mass%".

You displayed also, "mol/l concentration" with "M".

[0155]

Working Example 1

(感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製)	
(Manufacturing photosensitive silver halide emulsion 1)	
A1 フェニルカルバモイルゼラチン(平均分子量10万)	88.3g
A1 phenyl carbamoyl gelatin (average molecular weight 100,000)	88.3 g
化合物(A)(10%メタノール溶液)	10ml
compound (A) (10% methanol solution)	10 ml
臭化カリウム	0.32g
potassium bromide	0.32 g
水で5429mlに仕上げる	
With water in 5429 ml it finishes	
B1 0.67M硝酸銀水溶液	2635ml
B1 0.67M silver nitrate aqueous solution	2635 ml
C1	
C1	

臭化カリウム	51. 55g
potassium bromide	51.55 g
沃化カリウム	1. 47g
potassium iodide	1.47 g
水で660mlに仕上げる	
With water in 660 ml it finishes	
D1	
D1	
臭化カリウム	154. 9g
potassium bromide	154.9 g
沃化カリウム	4. 41g
potassium iodide	4.41 g
塩化イリジウム(1%溶液)	0. 93ml
iridium chloride (1% solution)	0.93 ml
E1 0. 4M臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
E1 0.4M aqueous potassium bromide solution	Below-mentioned silver potential control quantity
F1 56%酢酸水溶液	16. 0ml
F1 56 % aqueous acetic acid solution	16.0 ml
G1	
G1	
無水炭酸ナトリウム	1. 72g
anhydrous sodium carbonate	1.72 g
水で151mlに仕上げる	
With water in 151 ml it finishes	

化合物
(A): $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{17}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ($m+n=5\sim 7$)

compound (A): $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{<\text{sub>n\ 3\ >}}\text{CH}_2\text{O}_{>\text{sub>17\ >}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{<\text{sub>m\ H\ >}}(\text{m}+\text{n}=5\sim 7)$

特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて、溶液(A1)に溶液(B1)の 1/4 量及び溶液(C1)全量を 45°C、pAg8.09 に制御(E1を用いる)しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。

While in solution (A1) 45 °, control (E1 is used.) doing 1/4 quantity and the solution (C1) total amount of solution (B1) in pAg 8.09 Japan Examined Patent Publication Sho 58-58288 number, samemaking use of mixed stirrer which is shown in 58 - 58289, requiring 4 min 45 second with simultaneous mixing method , it added, did nucleus formation .

【0156】

7 分間経過後、溶液(B1)の残り及び溶液(D1)の全量を、温度 45°C、pAg8.09 に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。

【0156】

While between 7 min after elapsing, controlling total amount of remainder and solution (D1) of solution (B1) , in temperature 45 °、 pAg 8.09, 14 min 15 second applying with simultaneous mixing method , it added.

混合中、反応溶液の pH は 5.6 であった。

While mixing, pH of reaction solution was 5.6.

【0157】

5 分間攪拌した後、40°C に降温し、溶液(F1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

【0157】

5 min after agitating, 40 ° cooling it did, total amount added the solution (F1) , settling did silver halide emulsion.

沈降部分 2000ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀を沈降させた。

Leaving settling portion 2000 ml, it removed supernatant, 10 L added water, after agitating, settling did silver halide for second time.

沈降部分 1500ml を残して上澄み液を取り除き、更に水を 10L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀を沈降させた。

Leaving settling portion 1500 ml, it removed supernatant, furthermore 10 L added water, after agitating, settling did silver halide.

沈降部分 1500ml を残して上澄み液を取り除いた後、溶液(G1)を加えて 60°C に昇温し、更に 120 分攪拌した。

Leaving settling portion 1500 ml, after removing supernatant, 60 ° temperature rise it did including solution (G1) , furthermore 120 min agitated.

最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161g になるように水を添加した。

In order for pH to become lastly 5.8, you adjusted, in order to become silver amount per mole 1161g, you added water.

【0158】

この乳剤は平均粒子サイズ 0.058 μm 、粒子サイズの変動係数 12%、[100]面比率 92%の立方体沃臭化銀粒子であった。

【0158】

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 12%、 surface ratio 92% of average particle size 0.058 μm 、 particle size.

【0159】

(感光性ハロゲン化銀乳剤 2 の調製)液温を 35°C にする以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と同様にして、感光性ハロゲン化銀乳剤 2 を得た。

【0159】

(Manufacturing photosensitive silver halide emulsion 2) liquid temperature 35 ° other than doing, photosensitive silver halide emulsion 2 was acquired with assimilar to photosensitive silver halide emulsion 1.

【0160】

この乳剤は、平均粒子サイズ 0.045 μm 、粒子サイズの変動係数 11%、[100]面比率 93%の立方体沃臭化銀粒子であった。

【0160】

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 11%、 surface ratio 93% of average particle size 0.045 μm 、 particle size.

【0161】

【0161】

(感光性ハロゲン化銀乳剤 3 の調製)液温を 25°Cにする以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に、感光性ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。

[0162]

この乳剤は、平均粒子サイズ 0.040 μ m、粒子サイズの変動係数 12%、[100]面比率 93%の立方体沃臭化銀粒子であった。

[0163]

(感光性ハロゲン化銀乳剤 4 の調製)感光性ハロゲン化銀乳剤 2 の調製において、混合工程の溶液(A1)のゼラチンを平均分子量 25,000 のフェニルカルバモイルゼラチンに変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 2 と同様に、感光性ハロゲン化銀乳剤 4 を調製した。

[0164]

この乳剤は、平均粒子サイズ 0.040 μ m、粒子サイズの変動係数 12%、[100]面比率 92%の立方体沃臭化銀粒子であった。

[0165]

(感光性ハロゲン化銀乳剤 5 の調製)液温を 25°Cにする以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 4 と同様に、感光性ハロゲン化銀乳剤 5 を得た。

[0166]

この乳剤は平均粒子サイズ 0.035 μ m、粒子サイズの変動係数 12%、[100]面比率 92%の立方体沃臭化銀粒子であった。

[0167]

(感光性ハロゲン化銀乳剤 6 の調製)液温を 17°Cにする以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 4 と同様に、感光性ハロゲン化銀乳剤 6 を得た。

[0168]

この乳剤は平均粒子サイズ 0.030 μ m、粒子サイズの変動係数 11%、[100]面比率 93%の立方体沃臭化銀粒子であった。

[0169]

(粉末有機銀塩 1 の調製)4720ml の純水に、ベヘン酸 130.8g、アラキジン酸 67.7g、ステアリン酸 43.6g、パルミチン酸 2.3g を 80°Cで溶解した。

次に、1.5M の水酸化ナトリウム水溶液 540.2ml

(Manufacturing photosensitive silver halide emulsion 3) liquid temperature 25 * other than doing, photosensitive silver halide emulsion 3 was acquired with assimilar to photosensitive silver halide emulsion 1.

[0162]

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 12%、 surface ratio 93% of average particle size 0.040 μ m、 particle size.

[0163]

At time of manufacturing (Manufacturing photosensitive silver halide emulsion 4) photosensitive silver halide emulsion 2, other than modifying the gelatin of solution (A1) of mixing step in phenyl carbamoyl gelatin of average molecular weight 25,000, the photosensitive silver halide emulsion 4 was manufactured with as similar to photosensitive silver halide emulsion 2.

[0164]

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 12%、 surface ratio 92% of average particle size 0.040 μ m、 particle size.

[0165]

(Manufacturing photosensitive silver halide emulsion 5) liquid temperature 25 * other than doing, photosensitive silver halide emulsion 5 was acquired with assimilar to photosensitive silver halide emulsion 4.

[0166]

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 12%、 surface ratio 92% of average particle size 0.035 μ m、 particle size.

[0167]

(Manufacturing photosensitive silver halide emulsion 6) liquid temperature 17 * other than doing, photosensitive silver halide emulsion 6 was acquired with assimilar to photosensitive silver halide emulsion 4.

[0168]

This emulsion was cubic silver iodobromide particle of variance 11%、 surface ratio 93% of average particle size 0.030 μ m、 particle size.

[0169]

(Manufacturing powder organic silver salt 1) behenic (docosanoic) acid 130.8g、 arachidic acid 67.7g、 stearic acid 43.6g、 palmitic acid 2.3g 80 * with was melted in pure water of 4720 ml.

Next, it added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of

を添加し、濃硝酸 6.9ml を加えた後、55°Cに冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。

【0170】

この脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 55°Cに保ったまま、45.3g の前記の感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と純水 450ml を添加し 5 分間攪拌した。

【0171】

次に、1M の硝酸銀溶液 702.6ml を 2 分間かけて添加し、10 分間攪拌して有機銀塩分散物を得た。

その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。

その後、排水の電導度が $2\mu\text{S/cm}$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、40°Cにて質量減がなくなるまで温風循環乾燥機にて乾燥を行い、粉末有機銀塩 1 を得た。

【0172】

(粉末有機銀塩 2~6 の調製)粉末有機銀塩 1 の調製において、感光性ハロゲン化銀乳剤 1 を、それぞれ感光性ハロゲン化銀乳剤 2~6 に変更した以外は粉末有機銀塩 1 と同様にして、粉末有機銀塩 2~6 を調製した。

【0173】

(予備分散液の調製)ポリビニルブチラール粉末 (Monsanto 社製:Butvar B-79)14.57g をメチルエチルケトン (MEK)1457g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバ DISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら粉末有機銀塩 1、500g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 1 を調製した。

【0174】

粉末有機銀塩 2~6 についても、それぞれ同様にして予備分散液 2~6 を調製した。

【0175】

(感光性乳剤分散液の調製)予備分散液 1 を、ポンプを用いてミル内滞留時間が 10 分間となるように 0.5mm 径のジルコニアビーズ(東レ社製:トレセラム)を内容積の 80%充填したメディア型分散機 DISPERMAT SL-C12EX 型 (VMA-GETZMANN 社製)に供給し、ミル周速

1.5 M. after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, 55 °C cooling, it acquired fatty acid sodium salt solution.

[0170]

temperature of this fatty acid sodium salt solution 55 °C while it was maintained, it added the aforementioned photosensitive silver halide emulsion 1 and pure water 450 ml of 45.3 g and 5 min agitated.

[0171]

Next, 2 min applying silver nitrate solution 702.6 ml of 1 M, it added, 10 min agitated and acquired organosilver salt dispersion.

After that, it moved organosilver salt dispersion which is acquired to water wash container, the after stirring, standing doing including deionized water, floating separating organosilver salt dispersion, it removed water soluble salt of lower.

After that, until electrical conductivity of wastewater becomes $2\mu\text{S/cm}$, water wash, wastewater is repeated with deionized water, after executing centrifugal dewatering, until 40 °C with mass decrease is gone, it dried with hot air circulating dryer, acquired powder organic silver salt 1.

[0172]

At time of manufacturing (Manufacturing powder organic silver salt 2~6) powder organic silver salt 1, other than modifying photosensitive silver halide emulsion 1, respectively in photosensitive silver halide emulsion 2~6, powder organic silver salt 2~6 was manufactured with as similar to powder organic silver salt 1.

[0173]

While (Manufacturing preparatory dispersion) poly (vinyl butyral) powder (Monsanto supplied: Butvar B-79) methylethyl ketone (MEK) melting 14.57 g in 1457 g, agitating with VMA-GETZMANN supplied D. sol.バ DISPERMAT CA-40 M type adding powder organic silver salt 1, 500g gradually, it manufactured preparatory dispersion 1 by mixing to fully.

[0174]

Concerning powder organic silver salt 2~6, preparatory dispersion 2~6 was manufactured respectively to similar.

[0175]

(Manufacturing photosensitive emulsion dispersion) preparatory dispersion 1, in order for residence time inside mill 10 min ago making use of pump, zirconia beads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) supplied: pick-up セラム) of 0.5 mm diameter 80% of internal volume was supplied to media type dispersing machine DISPERMAT SL-C12EX

13m/s にて分散を行うことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

【0176】

予備分散液 2~6 についても、それぞれ同様にして感光性乳剤分散液 2~6 を調製した。

【0177】

(安定剤液の調製)1.0g の安定剤 1、0.31g の酢酸カリウムをメタノール 4.97g に溶解し安定剤液を調製した。

【0178】

(赤外増感色素液の調製)19.2mg の赤外増感色素 1、1.488g の 2-クロロ-安息香酸、2.779g の安定剤 2 及び 365mg の 5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを 31.3ml の MEK に暗所にて溶解し、赤外増感色素液を調製した。

【0179】

(添加液 a の調製)27.98g の還元剤(例示 A-3)、1.54g の 4-メチルフタル酸、0.48g の赤外染料 1 を MEK110g に溶解し、添加液 a とした。

【0180】

(添加液 b の調製)3.56g のカブリ防止剤 2、3.43g のフタラジンを MEK40.9g に溶解し、添加液 b とした。

【0181】

(感光層塗布液の調製)不活性気体雰囲気下(窒素 97%)において、前記感光性乳剤分散液 1 の 50g 及び MEK15.11g を攪拌しながら表 1 に示す温度に保温し(工程 1)、表 1 に示した化学増感剤(0.5%メタノール溶液)1000 μ l を加え、30 分後にカブリ防止剤 1(10%メタノール溶液)390 μ l を加え、1 時間攪拌した。

更に臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494 μ l を添加して 20 分攪拌した後に、安定剤液 167ml を添加し、表 1 に示す温度にして(工程 2)10 分間攪拌した後、1.32g の前記赤外増感色素液を添加して 1 時間攪拌した。

その後、温度を 13℃まで降温して更に 30 分攪拌した。

13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール (Butvar B-79:前出)13.31g を添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4%MEK 溶

type (VMA-GETZMANNsupplied) which is filled, photosensitive emulsion dispersion 1 wasmanufactured by dispersing with mill perimeter speed 13 m/s .

【0176】

Concerning preparatory dispersion 2~6, photosensitive emulsion dispersion 2~6 was manufactured respectively tosimilar.

【0177】

(Manufacturing stabilizer liquid) potassium acetate of stabilizer 1、0.31 g of 1.0 g was melted in methanol 4.97g and the stabilizer liquid was manufactured.

【0178】

(Manufacturing infrared sensitizing dye liquid) Were melted 2 -chloro-benzoic acid、2.779g 5 -methyl -2-mercaptobenzimidazole in MEK of 31.3 ml of the stabilizer 2 and 3 65 mg of infrared sensitizing dye 1、1.488g of 19.2 mg with dark place , infrared sensitizing dye liquid wasmanufactured.

【0179】

(Manufacturing added liquid a) reductant of 27.98 g (Illustration A-3), it melted 4 -methyl phthalic acid、0.48g infrared dye 1 of 1.54 g in MEK 110 g, made added liquid a.

【0180】

(Manufacturing added liquid b) It melted phthalazine of antifoggant 2、3.43g of 3.56 g in MEK 40.9g, made added liquid b.

【0181】

In (nitrogen 97%) under (Manufacturing photosensitive layer coating solution) inert gas atmosphere, while agitating 50 g and MEK 15.11g of aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1, 1 hour it agitated 30 min later the antifoggant 1 (10% methanol solution) including 390;mu l, temperature-holding it did in temperature whichit shows in Table 1 and (step 1), chemical sensitizer which is shown in Table 1 (0.5% methanol solution)including 1000;mu l.

Furthermore calcium bromide (10% methanol solution) adding 494;mu l, 20 min afteragitating, it added stabilizer liquid 167 ml, (step 2) 10 min after agitating, adding theaforementioned infrared sensitizing dye liquid of 1.32 g to temperature which is shown in the Table 1, 1 hour it agitated.

After that, 13 * to cooling doing temperature, furthermore 30 min itagitated.

13 * while temperature-holding it is done, poly (vinyl butyral) (Butvar B-79: depicted above) adding 13.31 g,30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4% MEK

液)1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

更に攪拌を続けながら、12.43g の添加液 a、1.6ml の DesmodurN3300(モーベイ社製の脂肪族イソシアネート)10%MEK 溶液、4.27g の添加液 b を順次添加し、攪拌することにより感光層塗布液を得た。

【0182】

感光性乳剤分散液 2~6 についても、それぞれ同様に感光層塗布液 2~6 を得た。

【0183】

カブリ防止剤 1 と臭化カルシウムがハロゲンイオン源になる有機銀塩と反応して、実質的に非感光性であるハロゲン化銀粒子を形成する。

感光性ハロゲン化銀に対して、非感光性ハロゲン化銀のモル比率は何れも 2.3 である。

【0184】

上記各調製液に用いた添加剤の構造を以下に示す。

【0185】

【化 13】

solution) adding 1.084 g, 15 min itagitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300 of added liquid a, 1.6 ml of 12.43 g (Mho ベ aliphatic isocyanate of I corporation supplied) sequential it added added liquid b of 10% MEK solution, 4.27g, it acquired the photosensitive layer coating solution by agitating.

[0182]

Concerning photosensitive emulsion dispersion 2~6, photosensitive layer coating solution 2~6 was acquired respectively to similar.

[0183]

Reacting with organic silver salt where antifoggant 1 and calcium bromide become the halogen ion source, it forms silver halide particle which is a photo-insensitive substantially.

Vis-a-vis photosensitive silver halide, mole ratio of photo-insensitive silver halide is in each case 2.3.

[0184]

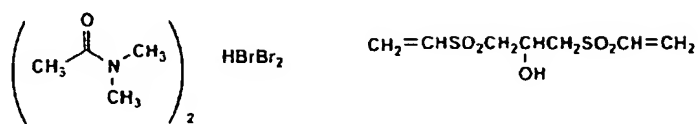
structure of additive which is used for above-mentioned each prepared liquid is shown below.

[0185]

[Chemical Formula 13]

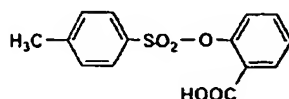
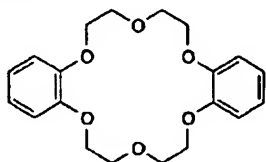
カブリ防止剤1

ビニルスルホン化合物(HD-1)

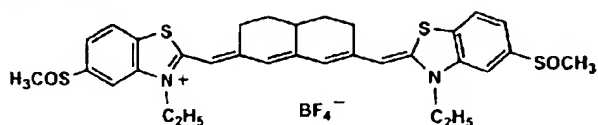


安定剤1

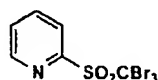
安定剤2



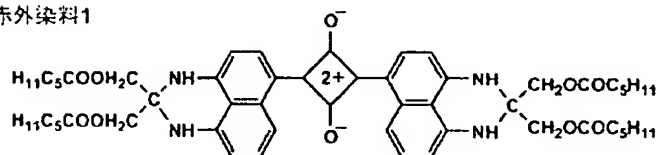
赤外増感色素1



カブリ防止剤2



赤外染料1



【0186】

(マツト剤分散液の調製)セルロースアセテートブチレート (Eastman Chemical 社製:CAB171-15)7.5g を MEK42.5g に溶解し、その中に、炭酸カルシウム(Speciality Minerals 社製:Super-Pflex200)5g を添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて 8000rpm で 30min 分散してマツト剤分散液を調製した。

【0187】

(表面保護層塗布液の調製)MEK865g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート (CAB171-15:前出)96g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハース社製:パラロイド A-21)4.5g、ビニルスルホン化合物(HD-1)1.5g、ベンゾトリアゾール 1.0g、弗素系活性剤(旭硝子社製:サーフロン KH40)1.0g を添加し、溶解した。

【0186】

(Manufacturing matte agent dispersion) cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical supplied:CAB17 1- 15) it melted 7.5 g in MEK 42.5g, among those, the calcium carbonate (Speciality Mineralssupplied:Super-Pflex200) added 5 g, with D. sol 〃 type homogenizer 30 min dispersed with 8000 rpm and manufactured matte agent dispersion.

【0187】

While agitating (Manufacturing surface-protecting layer coating solution) MEK 865g, cellulose acetate butanoate (CAB17 1- 15: depicted above) 96 g, poly methyl methacrylic acid (Rohm&Haas supplied: Paraloid A-21) 4.5 g, vinyl sulfone compound (HD-1) 1.5 g, benzotriazole 1.0g, fluorine-based surfactant (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) supplied: Surfron KH40) it added 1.0 g, manufactured

次に、マット剤分散液 30g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0188】

(熱現像感光材料試料の塗布)前記感光層塗布液と表面保護層塗布液の粘度を溶媒の量を調整することにより、それぞれ $0.228 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $0.184 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とし、準絶対濾過精度 $20 \mu\text{m}$ のフィルタに通して濾過した後、エクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層して支持体上に同時重層塗布した。

その 8 秒後に、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の熱風を用いて 5 分間乾燥後、環境温湿度 $23^\circ\text{C} \cdot 50\% \text{RH}$ (相対湿度)、張力 196 N/m でロール状に巻き取ることにより熱現像感光材料試料 1 を作製した。

【0189】

得られた感光材料の感光層の塗布銀量 1.9 g/m^2 、表面保護層は乾燥膜厚で $2.5 \mu\text{m}$ であった。

【0190】

(性能評価)各試料の特性を以下のようにして求めた。

【0191】

《センチメートル》各塗布試料を $3.5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ に断裁し、 810 nm ダイオードを備えたレーザー感光計で露光した後、写真材料を 120°C で 15 秒間処理(熱現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。

D_{\min} 、感度(D_{\min} より 1.0 高い濃度を与える露光量の比の逆数)を測定し、試料 No.1 の感度を 100 として相対感度で示した。

【0192】

《画像保存性》センチメートル評価と同様の処理をした 2 枚の試料を、1 枚は $25^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ で 7 日間遮光保存し、もう 1 枚は $25^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ で 7 日間自然光に晒した後、両者のカブリ部分の濃度を測定した。

【0193】

(カブリの増加=自然光に晒した時のカブリ-遮光保存した時のカブリ)により、画像保存性を評価した。

melted.

Next, adding matte agent dispersion 30g, it agitated, manufactured surface-protecting layer coating solution.

[0188]

Designating (Coating fabric of photothermographic material sample) aforementioned photosensitive layer coating solution and viscosity of surface-protecting layer coating solution as $0.228 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $0.184 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ respectively by adjusting quantity of solvent, passing to filter of quasi- absolute filter precision $20 \mu\text{m}$ and after filtering, discharging from slit of extrusion type die coater laminating, simultaneous double layer coating on support it did.

After 8 second, photothermographic material sample 1 was produced 5 min drying later, the environment temperature and humidity $23^\circ\text{C} \cdot 50\% \text{RH}$ (relative humidity), by with tension 196 N/m retracting in roll making use of the hot air of drying temperature 75°C 、dew point temperature 10°C .

[0189]

coated silver amount 1.9 g/m^2 、surface-protecting layer of photosensitive layer of photosensitive material which it acquires was $2.5 \mu\text{m}$ with dry film thickness.

[0190]

(performance evaluation) It sought characteristic of each sample like below.

[0191]

[Plug ti miter tri] Cutting it did each application sample in $3.5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$, after exposing with the laser sensitometer which has 810 nm diode, 120°C with 15 second treatments (thermal developing) it did photographic material, it appraised image which is acquired with densitometer .

It measured D_{\min} 、sensitivity (inverse of ratio of exposure dose which gives concentration which 1.0 is higher than D_{\min}), it showed with relative sensitivity with sensitivity of sample No.1 as 100.

[0192]

one layer 7 day light blocking retained 2 sample which do treatment which issimilar to [image storage property] plug ti miter tri appraisal, with $25^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$, another with $25^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ Sarashi after doing, measured concentration of the fog portion of both in 7 day natural light.

[0193]

With (When increase of fog Sarashi doing in =natural light, when fog-light blocking retaining, fog), image storage property was appraised.

【0194】

《生保存性》下記条件 A 及び B で 10 日間保存した後、それぞれ上記の条件にて露光、現像を行い、得られた画像の評価を濃度計により行った。

条件 A での D_{min} と条件 B での D_{min} の差 ($D_{min}B - D_{min}A$) を求め、未現像感光材料の保存性(生保存性)とした。

【0195】

条件 A 25°C・	55%RH
condition A 25 ° *	55% RH
条件 B 40°C・80%RH	
condition B 40 ° * 80 %RH	
結果を併せて表 1 に示す。	
Result is shown together in Table 1.	

【0196】

【表 1】

[0194]

With [fresh storage property] below-mentioned condition A and B 10 day after retaining, itappraised image which it exposed developed with respectiveabove-mentioned condition , is acquired with densitometer .

It sought D_{min} with condition A, and difference ($D_{min}B - D_{min}A$) of D_{min} with condition B storage property of undeveloped photosensitive material (fresh storage property) with did.

[0195]

[0196]

[Table 1]

試料 No.	感光性 A g X	感光層塗布液 調製温度(℃)		化学増感剤		センチメートル		画 像 保存性	生試料 保存性
		工程 1	工程 2	種類	添加量 (mol/molAg)	D _{min}	感度		
1(比較)	1	21	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.23	100	0.15	0.21
2(比較)	1	17	21	—	—	0.19	60	0.05	0.06
3(比較)	1	17	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.22	120	0.21	0.28
4(比較)	1	17	17	I-8	1.50×10^{-3}	0.18	115	0.08	0.12
5(比較)	2	21	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.14	100	0.13	0.19
6(比較)	2	17	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.13	105	0.14	0.21
7(比較)	2	17	17	—	—	0.08	58	0.05	0.06
8(比較)	2	17	17	I-8	1.50×10^{-3}	0.12	106	0.13	0.22
9(比較)	3	21	21	—	—	0.07	50	0.07	0.09
10(比較)	3	21	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.12	110	0.14	0.18
11(本発明)	3	17	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.08	170	0.05	0.07
12(比較)	3	17	17	—	—	0.08	77	0.06	0.09
13(本発明)	3	17	17	I-8	1.50×10^{-3}	0.07	175	0.06	0.08
14(比較)	4	21	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.12	110	0.22	0.28
15(比較)	4	17	21	—	—	0.09	59	0.06	0.09
16(比較)	4	17	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.14	120	0.22	0.25
17(比較)	4	17	17	I-8	1.50×10^{-3}	0.22	115	0.19	0.14
18(比較)	5	21	21	—	—	0.04	60	0.09	0.12
19(比較)	5	21	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.23	120	0.21	0.22
20(比較)	5	17	21	—	—	0.06	55	0.13	0.11
21(本発明)	5	17	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.03	180	0.02	0.03
22(比較)	5	17	17	—	—	0.11	60	0.18	0.12
23(本発明)	5	17	17	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	185	0.02	0.02
24(比較)	6	21	21	—	—	0.03	62	0.16	0.18
25(比較)	6	21	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.15	110	0.13	0.15
26(比較)	6	17	21	—	—	0.09	70	0.11	0.14
27(本発明)	6	17	21	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	190	0.01	0.01
28(比較)	6	17	17	—	—	0.05	70	0.09	0.08
29(本発明)	6	17	17	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	190	0.01	0.01

【0197】

実施例 2

実施例 1 の感光層塗布液の調製において、カブリ防止剤 1 と臭化カルシウムを表 2 に示す量に変え、かつ表 2 に示す条件で実施例 1 と同様に試料を作製し、同様に評価を行った。

【0197】

Working Example 2

At time of manufacturing photosensitive layer coating solution of Working Example 1, it changed into quantity which shows antifoggant 1 and calcium bromide in Table 2, it produced sample in same way as Working Example 1 with condition which at same time is shown in Table 2, appraised in

same way.

結果を表 2 に示す。

Result is shown in Table 2.

【0198】

[0198]

【表 2】

[Table 2]

試料 No.	感光性 AgX	感光層塗布液 調製温度(°C)		カブリ 防止剤		ハロゲン イオン源		化学増感剤		画 像 保存性	生試料 保存性
		工程 1	工程 2	種類	添加量*	種類	添加量*	種 類	添加量 (mol/molAg)		
13(本発明)	3	17	17	AF-1	390	CaBr ₂	494	I-8	1.50×10^{-3}	0.06	0.08
30(本発明)	3	17	17	—	—	CaBr ₂	494	I-8	1.50×10^{-3}	0.09	0.09
31(本発明)	3	17	17	AF-1	780	—	—	I-8	1.50×10^{-3}	0.05	0.06
32(本発明)	3	17	17	AF-1	1170	CaBr ₂	494	I-8	1.50×10^{-3}	0.03	0.04
33(本発明)	3	17	17	AF-1	1560	—	—	I-8	1.50×10^{-3}	0.07	0.09
23(本発明)	5	17	17	AF-1	390	CaBr ₂	494	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	0.02
34(本発明)	5	17	17	—	—	CaBr ₂	494	I-8	1.50×10^{-3}	0.09	0.11
35(本発明)	5	17	17	AF-1	780	—	—	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	0.02
36(本発明)	5	17	17	AF-1	1170	CaBr ₂	494	I-8	1.50×10^{-3}	0.01	0.01
37(本発明)	5	17	17	AF-1	1560	—	—	I-8	1.50×10^{-3}	0.06	0.07

*10%メタノール溶液添加量(μl) AF-1: カブリ防止剤 1

【0199】

[0199]

実施例 3

Working Example 3

実施例 1 の感光層塗布液の調製において、カブリ防止剤 1 と臭化カルシウムの代わりに表 3 に示す化合物を添加し、かつ表 3 に示す条件で実施例 1 と同様に試料を作製し、同様に評価を行った。

At time of manufacturing photosensitive layer coating solution of Working Example 1, it added the compound which in place of antifoggant 1 and calcium bromide is shown in Table 3, it produced sample in same way as Working Example 1 with condition which at same time is shown in Table 3, appraised in sameway.

結果を表 3 に示す。

Result is shown in Table 3.

【0200】

[0200]

【表 3】

[Table 3]

試料 No.	感光性 AgX	感光層塗布液 調製温度(°C)		カブリ 防止剤		ハロゲン イオン源		非感光性 AgX /感光性 AgX (モル比)	化学増感剤		センチ メートル		画像 保存性	生試料 保存性
		工程 1	工程 2	種類	添加量*	種類	添加量*		種類	添加量 (mol/mol Ag)	D _{min}	感度		
13(本発明)	3	17	17	AF-1	390	CaBr ₂	494	0.29	I-8	1.50×10^{-3}	0.07	175	0.06	0.08
38(本発明)	3	17	17	A	426	CaBr ₂	494	0.28	I-8	1.50×10^{-3}	0.05	180	0.04	0.04
39(本発明)	3	17	17	A	1123	—	—	0.28	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	185	0.02	0.02
40(本発明)	3	17	17	B	525	CaBr ₂	494	0.31	I-8	1.50×10^{-3}	0.05	181	0.05	0.05
41(本発明)	3	17	17	B	1091	—	—	0.28	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	185	0.02	0.02
23(本発明)	5	17	17	AF-1	390	CaBr ₂	494	0.29	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	185	0.02	0.02
42(本発明)	5	17	17	A	426	CaBr ₂	494	0.28	I-8	1.50×10^{-3}	0.12	190	0.02	0.12
43(本発明)	5	17	17	A	1123	—	—	0.28	I-8	1.50×10^{-3}	0.01	200	0.01	0.01
44(本発明)	5	17	17	B	525	CaBr ₂	494	0.31	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	189	0.02	0.02
45(本発明)	5	17	17	B	1091	—	—	0.28	I-8	1.50×10^{-3}	0.02	200	0.01	0.01

*10%メタノール溶液添加量(μl)

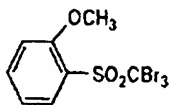
【0201】

【化 14】

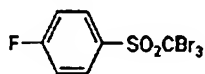
[0201]

[Chemical Formula 14]

カブリ防止剤A



カブリ防止剤B



【0202】

実施例 4

実施例 1 の感光性ハロゲン化銀乳剤の調製において、混合工程の溶液(D1)の塩化イリジウムを表 4 に示す化合物に変え、かつ表 4 に示す条件で実施例 1 と同様に試料を作製し、同様に評価を行った。

結果を表 4 に示す。

【0203】

【表 4】

試料 No.	感光性 Ag X			感光層塗布液調製温度(℃)		化学増感剤		センチメートル		画 像 保存性	生試料 保存性
	調製温度 (℃)	ゼラチン 平均分子量	金属ドーブ	工程 1	工程 2	種類	添加量 (mol/molAg)	D _{min}	感度		
13(本発明)	25	100,000	[IrCl ₆] ⁴⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.07	175	0.06	0.08
46(本発明)	25	100,000	[RuCl ₆] ³⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.06	175	0.06	0.08
47(本発明)	25	100,000	[OsCl ₆] ³⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.07	178	0.05	0.07
48(本発明)	25	100,000	[Fe(CN) ₆] ³⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.06	172	0.04	0.08
49(本発明)	25	100,000	—	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.12	120	0.01	0.02
23(本発明)	25	25,000	[IrCl ₆] ⁴⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.02	185	0.02	0.02
50(本発明)	25	25,000	[RuCl ₆] ³⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.02	185	0.02	0.12
51(本発明)	25	25,000	[OsCl ₆] ³⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.02	184	0.02	0.02
52(本発明)	25	25,000	[Fe(CN) ₆] ³⁻	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.03	184	0.03	0.03
53(本発明)	25	25,000	—	17	17	I-8	1.50×10 ⁻³	0.11	120	0.01	0.02

【0204】

実施例 5

上記のように作製した感光材料の一部を、波長 810nm の半導体レーザーを露光源とした露光機により、レーザー走査による露光を乳剤面側より感光材料に与えた。

この際に、感光材料の露光面と露光レーザー光の角度を 75 度として画像を形成した(当該角度を 90 度とした場合に比べムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた)。

【0202】

Working Example 4

At time of manufacturing photosensitive silver halide emulsion of Working Example 1, it changed into compound which shows iridium chloride of solution (D1) of mixing step in the Table 4, it produced sample in same way as Working Example 1 with the condition which at same time is shown in Table 4, appraised in the same way.

Result is shown in Table 4.

【0203】

【Table 4】

【0204】

Working Example 5

As description above with laser scan exposure from emulsion surface side was given to photosensitive material portion of photosensitive material which is produced, with exposure apparatus which designates semiconductor laser of wavelength 810 nm as exposure source.

In this case, image was formed as 75 -degree with exposed surface of the photosensitive material and angle of exposure laser light (When this said angle is designated as 90 degrees, comparing unevenness was little, at same time sharpness etc

想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた)。

結果を表 5 に示す。

【0205】

【表 5】

試料 No.	センチメートル		画 像 保存性	生試料 保存性
	D _{min}	感度		
1(比較)	0.21	100	0.15	0.21
2(比較)	0.18	62	0.05	0.06
3(比較)	0.21	122	0.21	0.28
4(比較)	0.18	115	0.08	0.12
5(比較)	0.13	101	0.13	0.19
6(比較)	0.13	107	0.14	0.21
7(比較)	0.08	60	0.05	0.06
8(比較)	0.11	105	0.13	0.22
9(比較)	0.08	52	0.07	0.09
10(比較)	0.12	114	0.14	0.18
11(本発明)	0.05	180	0.05	0.07
12(比較)	0.08	78	0.06	0.09
13(本発明)	0.06	185	0.06	0.08
14(比較)	0.11	110	0.22	0.28
15(比較)	0.08	59	0.06	0.09
16(比較)	0.12	122	0.22	0.25
17(比較)	0.19	118	0.19	0.14
18(比較)	0.03	62	0.09	0.12
19(比較)	0.21	120	0.21	0.22
20(比較)	0.06	58	0.13	0.11
21(本発明)	0.02	197	0.02	0.03
22(比較)	0.11	61	0.18	0.12
23(本発明)	0.02	198	0.02	0.02
24(比較)	0.03	65	0.16	0.18
25(比較)	0.14	115	0.13	0.15
26(比較)	0.09	70	0.11	0.14
27(本発明)	0.02	205	0.01	0.01
28(比較)	0.05	72	0.09	0.08
29(本発明)	0.02	210	0.01	0.01

【0206】

実施例 6

上記のように作製した感光材料の乳剤面側から、高周波重畳にて波長 800~820nm の縦マルチモード化された半導体レーザーを露光源とした露光機により、レーザー走査による露光を与えた。

この際に、感光材料の露光面と露光レーザー光の角度を 75 度として画像を形成した(当該角度を 90 度とした場合に比べムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた)。

acquired satisfactory image unexpectedly).

Result is shown in Table 5.

[0205]

[Table 5]

[0206]

Working Example 6

As description above exposure was given with laser scan from emulsion surface side of photosensitive material which is produced, to vertical multiple modes of wavelength 800~820 nm with exposure apparatus which designates semiconductor laser which is converted as the exposure source with high frequency superimposition .

In this case, image was formed as 75 -degree with exposed surface of the photosensitive material and angle of exposure laser light (When this said angle is designated as 90 degrees, comparing unevenness was little, at same time sharpness etc

想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた)。

結果を表 6 に示す。

【0207】

【表 6】

試料 No.	センシトメトリ		画 像 保存性	生試料 保存性
	D _{ain}	感度		
1(比較)	0.21	99	0.15	0.21
2(比較)	0.18	62	0.05	0.06
3(比較)	0.21	123	0.21	0.28
4(比較)	0.18	115	0.08	0.12
5(比較)	0.13	103	0.13	0.19
6(比較)	0.13	109	0.14	0.21
7(比較)	0.08	62	0.05	0.06
8(比較)	0.11	108	0.13	0.22
9(比較)	0.08	55	0.07	0.09
10(比較)	0.12	114	0.14	0.18
11(本発明)	0.05	182	0.05	0.07
12(比較)	0.08	78	0.06	0.09
13(本発明)	0.06	187	0.06	0.08
14(比較)	0.11	108	0.22	0.28
15(比較)	0.08	58	0.06	0.09
16(比較)	0.12	121	0.22	0.25
17(比較)	0.19	115	0.19	0.14
18(比較)	0.03	60	0.09	0.12
19(比較)	0.21	118	0.21	0.22
20(比較)	0.06	58	0.13	0.11
21(本発明)	0.02	200	0.02	0.03
22(比較)	0.11	60	0.18	0.12
23(本発明)	0.02	200	0.02	0.02
24(比較)	0.03	64	0.16	0.18
25(比較)	0.14	118	0.13	0.15
26(比較)	0.09	70	0.11	0.14
27(本発明)	0.02	204	0.01	0.01
28(比較)	0.05	72	0.09	0.08
29(本発明)	0.02	209	0.01	0.01

【0208】

実施例 7

上記のように作製した感光材料の一部(試料 No.1、13 及び 23)を実施例 1 同様に露光し、現像時の温度を表 7 に示すように変化させて、センシトメトリを評価した。

【0209】

【表 7】

acquired satisfactory image unexpectedly).

Result is shown in Table 6.

[0207]

[Table 6]

[0208]

Working Example 7

As description above Working Example 1 it exposed part (sample No. 1, 13 and 23) of photosensitive material which is produced in same way, as shown temperature when developing in Table 7, changing, it appraised plug ti miter tri.

[0209]

[Table 7]

試料 No.	現像温度 (°C)	センチメートル		画 像 保存性	生試料 保存性
		D _{ain}	感度		
1(比 較)	75	0.21	60	0.14	0.18
	90	0.22	85	0.15	0.19
	120	0.23	100	0.15	0.21
	190	0.31	108	0.21	0.24
	210	0.45	108	0.28	0.29
13(本発明)	75	0.02	160	0.05	0.06
	90	0.06	174	0.05	0.07
	120	0.07	175	0.06	0.08
	190	0.08	176	0.06	0.09
	210	0.15	180	0.09	0.12
23(本発明)	75	0.02	175	0.02	0.02
	90	0.02	183	0.02	0.02
	120	0.02	185	0.02	0.02
	190	0.02	186	0.02	0.03
	210	0.08	188	0.05	0.07

【0210】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度でカブリの発生が少なく、かつ生保存性及び現像後の銀画像保存性を改良した熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法を提供できる。

[0210]

[Effects of the Invention]

According to this invention, photothermographic material, image recording method and image formation method occurrence of fog being little with high sensitivity, at same time improving silver image storage property after fresh storage property and development can be offered.